

# Dynamische Untersuchungen der Rekristallisation inkongruent schmelzender Salzhydrate am Beispiel des Glaubersalzes

## Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

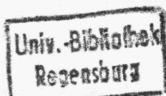
vorgelegt von:

**Rudolf Stockerl**

aus Friedersried  
1988

Di 89/02

861VE, 5075, ✓ 864



6413900 ✓

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H.-H. Kohler

Promotionsgesuch eingereicht am 13.09.1988

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. rer.nat. K.D. Heckmann, Vorsitzender  
Prof. Dr. -Ing. H.-H. Kohler, 1. Gutachter  
Prof. Dr. rer.nat. G. Schmeer, 2. Gutachter  
Prof. Dr. rer.nat. H. Brunner

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1985 bis Juli 1988 am Institut für Physikalische und Makromolekulare Chemie der Universität Regensburg

Mein besonderer Dank gilt meinem geschätzten Lehrer Herrn Prof. Dr. H.-H. Kohler für sein stetes großes Interesse an meiner Arbeit, seine vielen wertvollen Anregungen und Hilfestellungen und nicht zuletzt für seine Geduld mit mir bei Problemen mathematischer und theoretischer Natur.

Bei Herrn Dr. Großmann bedanke ich mich für die experimentelle Hilfestellung bei den Tracerdiffusionsexperimenten im Isotopenlabor, bei Herrn Prof. Bonart und seinen Mitarbeitern für die Durchführung der DSC-Messungen.

Dem Rechenzentrum der Universität danke ich für die Erlaubnis der Hard- und Softwarebenutzung - alle Teile der Arbeit sind ausschließlich mit Textverarbeitungs- und Grafikprogrammen erstellt.

Zum Gelingen dieser Arbeit haben nicht zuletzt auch alle Mitarbeiter des Instituts durch ihr Interesse an der Arbeit eines "Einzelkämpfers" und durch ihre stete Kollegialität und Hilfsbereitschaft beigetragen.

Regensburg, September 1988

R. Stockerl





Meinen Eltern  
in Dankbarkeit  
gewidmet

"...Wir sind es, die die Frage an die Natur formulieren,  
wir versuchen immer wieder, die Frage mit aller Schärfe  
auf 'Ja' und 'Nein' zu stellen - die Natur antwortet nicht,  
wenn sie nicht gefragt wird - und schließlich  
sind es ja doch nur wir , die die Frage beantworten..."

*Sir Karl R. Popper (Logik der Forschung, 1934)*



# Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
1.1.	Thematik	1
1.2.	Problemstellung und Zielsetzung	4
2.	<u>Grundlagen und Stand der Technik</u>	6
2.1.	Physikalisch-chemische Charakterisierung des $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems	6
2.1.1.	Thermodynamik	6
2.1.1.1.	Schmelz- und Löslichkeitsdiagramm	6
2.1.1.2.	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten	7
2.1.1.3.	Aktivitätskoeffizient	8
2.1.1.4.	G-T-Diagramm	9
2.1.2.	Kinetik	12
2.1.2.1.	Keimbildung	12
2.1.2.2.	Stratifikation und Kristallisationsphasen	12
2.2.	Technische Ansätze	14
2.2.1.	Dynamische Speichersysteme	15
2.2.1.1.	Rollender Zylinder	15
2.2.1.2.	Verdampfungs-/Kondensationskreislauf eines Wärmetransportmittels	16
2.2.1.3.	Glaubersalz/ $\text{H}_2\text{O}$ -Systeme (Ölpermeationstechnik)	17
2.2.2.	Statische Speichersysteme	21
2.2.2.1.	Schichtdickenbegrenzung	21
2.2.2.2.	Viskositätserhöhung durch Verdickungsmittel	22
2.2.2.3.	Tablettierung und Makroverkapselung	23

3.	<u>Grundgleichungen des Diffusionsmodells</u>	26
3.1.	Kinetik der langsamen Kristallisation	26
3.1.1.	Modell und Annahmen	26
3.1.2.	Die $H_2O$ -Aktivitätsdifferenz als treibende Kraft der Diffusion	28
3.1.3.	Differentialgleichung für die zeitliche Abnahme der Bodenkörperschicht	30
3.1.4.	Speicherzellenhöhe	32
3.2.	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	34
3.2.1.	Quasistationäre Diffusion	34
3.2.2.	Dynamische Tracerdiffusion	35
3.2.2.1.	Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung	36
3.2.2.2.	Numerische Lösung der Integralgleichung	41
3.2.2.3.	Berücksichtigung der Randdiffusion	43
4.	<u>Experimenteller Teil</u>	49
4.1.	Verwendete Substanzen	49
4.2.	Thermoanalytische Methoden	49
4.2.1.	Differential scanning calorimetry (DSC)	49
4.2.2.	Differentialthermoanalyse (DTA)	50
4.2.2.1.	Beschreibung von Meßgerät und Meßaufbau	50
4.2.2.2.	Meßprinzip und Versuchsdurchführung	53
4.2.2.3.	Auswertung	54
4.3.	Tracerdiffusion	56
4.3.1.	Bereitung der Diffusionsansätze	56
4.3.2.	Meßprinzip	57
4.3.3.	Flüssigszintillation	58
4.4.	Mikroverkapselung mit Kunstharz	59
4.4.1.	Untersuchte Harze und Härter	59
4.4.2.	Bereitung der Gießkörper	60
4.5.	Messung von Temperaturzyklen	62

5.	<u>Ergebnisse und Diskussion</u>	64
5.1.	DSC- und DTA-Voruntersuchungen	64
5.1.1.	Glaubersalz ohne bzw. mit Keimbildner	64
5.1.2.	Glaubersalz/Natriumsulfat-Systeme	67
5.2.	Quasistationäre Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im DTA-Experiment	71
5.2.1.	Temperaturdifferenzkurven	71
5.2.2.	Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Speicherzellen- höhen und Entladezeiten	73
5.3.	Dynamische Messungen des Diffusionskoeffizienten	75
5.3.1.	Aktivitätsabnahme in der überstehenden Lösung	75
5.3.2.	Volumenkoeffizient $D_v$	77
5.4.	Interpretation der Ergebnisse der Diffusionsmessungen	79
5.5.	Mikroverkapselung von Glaubersalzkristallen	80
5.5.1.	Auswahl der Verkapselungsmethode und des Kapselmaterials	80
5.5.2.	Typischer Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven eines Gieß- körpers	82
5.5.3.	Temperatur-Zeit-Kurven für verschiedene Entladezeiten	84
6.	<u>Zusammenfassung</u>	89
7.	<u>Anhang</u>	92
8.	<u>Verwendete Abkürzungen und Symbole</u>	97
9.	<u>Literaturverzeichnis</u>	100



# 1. Einleitung

## 1.1. Thematik

Eine Darstellung des Nutzenergieverbrauchs in der Bundesrepublik Deutschland zeigt die große Bedeutung der Niedertemperaturwärme. So wurden z.B. 1985 ca. 44% der gesamten Nutzenergie von den privaten Haushalten verbraucht. Davon wiederum flossen 77% in die Raumheizung und 16% in die Warmwasserbereitung [1].

Während dieser Wärmebedarf vor den beiden Ölkrisen weitgehend durch die Vorratsenergieträger Kohle, Erdöl und Erdgas gedeckt wurde, wuchs unter dem Eindruck eines rapiden Preisanstiegs und einer zunehmenden Versorgungsunsicherheit die Bereitschaft zur Nutzung regenerativer Energiequellen, besonders zur aktiven Sonnenwärmenutzung mit Kollektorsystemen.

In jüngerer Zeit nach dem neuerlichen Preisverfall am Ölmarkt, v.a. aber nach dem Atomreaktorunglück in der Sowjetunion entstand ein neuer Motivationsschub durch ein zunehmendes Umweltbewusstsein in der Gesellschaft: Einerseits stößt die Kernenergie mit ihrem sogenannten Restrisiko auf immer breitere Kritik, andererseits warnen die Experten vor drohenden Klimakatastrophen, wenn der CO<sub>2</sub>-Ausstoß aus fossilen Brennstoffen nicht merklich verringert wird.

Der Ausgleich des zeitlichen Unterschieds zwischen Energieangebot der Sonne und Energieverbrauch erfordert aber den Einsatz von Wärmespeichern. Diese müssen je nach Anforderung (Tag-Nacht, Schlechtwetterperiode, Jahreszeitenwechsel) als Kurz- oder Langzeitspeicher ausgelegt werden.

Es bestehen grundsätzlich drei physikalisch-chemische Möglichkeiten, Wärme zu speichern (Tab. 1). Diese unterscheiden sich in Bezug auf das Temperaturverhalten des Speichermediums beim Be- bzw. Entladen, die speicherbare Wärmemenge pro Volumen und den momentanen technischen Entwicklungsstand [2,3].

	Sensible Wärme	Latente Wärme	Reaktionswärme
Speicherprinzip	Temperaturveränderung	Reversible Phasenumwandlung	Reversible chemische Reaktion
Typische Bruttovolumenspeicherkapazitäten	30 - 40 kWh/m <sup>3</sup>	ca. 100 kWh/m <sup>3</sup>	250 - 300 kWh/m <sup>3</sup>
Beispiele	Warmwasserspeicher	Wasser - Eis Anorg. Salzhydrate Paraffin	Wasseradsorption von Zeolithen

Tab. 1: Möglichkeiten der Wärmespeicherung

Seit mehr als dreißig Jahren werden Schmelzwärmespeichermaterialien intensiv erforscht und erprobt. Wegen ihrer höheren Energiedichte gegenüber einem Wasserspeicher bieten sie sich als mittelfristige Speicher für die Überbrückung von Schlechtwetterperioden an. Ein prinzipieller Vorteil der Latentwärmespeicher, zu denen die Schmelzwärmespeicher gehören, besteht in ihrem konstanten Temperaturniveau bzw. in ihrer geringeren Spreizung zwischen Lade- und Entladetemperatur. Dadurch vermindern sich erstens thermische Isolationsprobleme, zweitens wird eine höhere Kollektoreffektivität ermöglicht. Diese nimmt nämlich mit zunehmender Einlaßtemperatur der Wärmeträgerflüssigkeit in den Kollektor, wie sie bei einem Speicher sensibler Wärme unvermeidbar ist, durch Strahlungsverluste stark ab.

An solche Schmelzwärmespeicher werden aber eine Reihe weiterer Forderungen gestellt, die für einen wirtschaftlichen Einsatz möglichst erfüllt sein sollten [2]:

- Hohe Schmelzenthalpie
- Niedriger Preis
- Übereinstimmung von Schmelz- und Arbeitstemperatur
- Einfache Technik



- Hohe Dichten der festen bzw. flüssigen Phase
- Hohe Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten
- Kongruentes Schmelzverhalten
- Geringe Unterkühlung, gute Keimbildung
- Geringer Volumeneffekt bei der Phasenumwandlung
- Unbrennbarkeit
- Ungiftigkeit, Umweltverträglichkeit

Dieser Forderungskatalog wird am besten von einigen anorganischen Salzhydraten erfüllt. Tab. 2 führt die wichtigsten als Schmelzwärmespeicher in Frage kommenden Salzhydrate mit ihren wichtigsten Kenndaten auf.

	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$	Schmelzen [5]	Preis (\$/kg)[9]
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	89	159	kongruent	-
$\text{Ba}(\text{OH})_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	78	262 [6]	kongruent	-
$\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	58	160 [7]	semikongruent	0,36
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48	209	semikongruent	0,25
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36	130	kongruent	-
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	35	266 [7]	semikongruent	0,33
$\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,4	251	inkongruent	0,06
$\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32	247 [7]	semikongruent	0,08
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29	172,5	semikongruent	0,19
$\text{KF}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	18,5	231 [8]	kongruent	-

Tab. 2: Anorganische Salzhydrate als Schmelzwärmespeichermaterialien für den Temperaturbereich 20°C bis 90°C [4,5]

Besonders das unter dem Trivialnamen Glaubersalz bekannte Natriumsulfatdecahydrat hat wegen seiner relativ hohen Schmelzenthal-

pie und seiner Kostengünstigkeit großes Interesse gefunden. Es existiert in großen irdischen Lagerstätten, fällt aber auch bei vielen industriellen Prozessen als Abfallprodukt an.

## 1.2. Problemstellung und Zielsetzung

Glaubersalz besitzt eigentlich nur zwei Nachteile, nämlich daß es inkongruent schmilzt und eine starke Tendenz zur Unterkühlung bei der Kristallisation zeigt.

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf das Glaubersalz als Stellvertreter für alle inkongruent bzw. semikongruent schmelzenden Salzhydrate. In beiden Fällen kommt es beim Schmelzen zu einer Phasentrennung, in deren Verlauf sich ein unlöslicher Bodenkörper rasch absetzt. Bei einer Semikongruenz ist dieser Bodenkörper ein Hydrat mit niedrigerem Wassergehalt, das oft erst bei sehr viel höherer Temperatur sein Restwasser abgibt. Bei einer Inkongruenz wie beim Glaubersalz dagegen findet zwar eine vollständige Wasserabgabe in einem Schritt statt, aber das  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in wasserfreier Form ist nicht komplett löslich. Eine vollständige Rekristallisation und damit eine volle Ausnutzung der Speicherkapazität ist daher nur möglich, indem Wasser aus der gesättigten Lösung durch eine erste, beim Einsetzen der Kristallisation entstehende Schicht aus Glaubersalz hindurch zum  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Bodenkörper diffundiert (s. Abb. 10, S. 27).

Eine denkbare Strategie, die Rekristallisationsphase zu beschleunigen, besteht in einer Verkleinerung des Speichers. In der Literatur finden sich nur sehr spärliche, aus experimentellen Daten grob geschätzte Angaben, wie groß eine entsprechende Speicherzelle für eine akzeptable Kristallisationsgeschwindigkeit sein darf. Telkes behauptet z.B., daß bei einer vertikalen Schichtdicke von 1/4 Zoll (ca. 6,5mm) die Phasentrennung vernach-

lässigt werden kann, wenn der Entladevorgang auf bis zu 14 h ausgedehnt wird [10]. Nach Schätzungen von Cantor dagegen, die von uns nicht nachvollzogen werden können, soll der Koeffizient für die  $H_2O$ -Diffusion ca.  $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  betragen [11]. Beide Aussagen sind offensichtlich nicht miteinander verträglich.

Erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe eines dynamischen Modells eine genauere Abschätzung der maximalen Speicherzellenhöhe, bei der in vorgegebener Zeit eine vollständige Rekristallisation möglich ist, zu erreichen. Als ein Hauptproblem stellt sich die experimentelle Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der langsamen  $H_2O$ -Diffusion heraus.

Die Ergebnisse des dynamischen Modells zeigen, daß bei einer realistischen Speicherentladedauer von drei bis sieben Tagen, wie sie oft für sog. Wochenspeicher zur Überbrückung von Schlechtwetterperioden gefordert wird, die Speicherzellenhöhe nur maximal ca. 1-1,5 mm betragen darf.

Um diese Aussage experimentell abzusichern, werden Verkapselungsversuche von Glaubersalzkristallen in organischen Kunstharzen unternommen. Diese Experimente sollten auch Anhaltspunkte dafür liefern, ob eine solche Speicherbauform eine wirtschaftliche Lösung des "Glaubersalzproblems" bedeuten könnte. Dabei ist zum einen zu klären, welcher Mindestvolumenanteil an Kunstharzmatrix erforderlich ist, um das System zumindest für einige Temperaturzyklen stabil zu halten, zum anderen, ob mit den bewährten Keimbildungsmaßnahmen das Problem der Unterkühlungsverstärkung in kleinen Volumina gelöst werden kann.

## 2. Grundlagen und Stand der Technik

### 2.1. Physikalisch-chemische Charakterisierung des Natriumsulfat/ H<sub>2</sub>O-Systems

#### 2.1.1. Thermodynamik

##### 2.1.1.1. Schmelz- und Löslichkeitsdiagramm [12]

Im Phasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  (Abb. 1) treten als stabile Phasen nur das Anhydrid und das 10-Hydrat auf, als instabile Phase das 7-Hydrat.

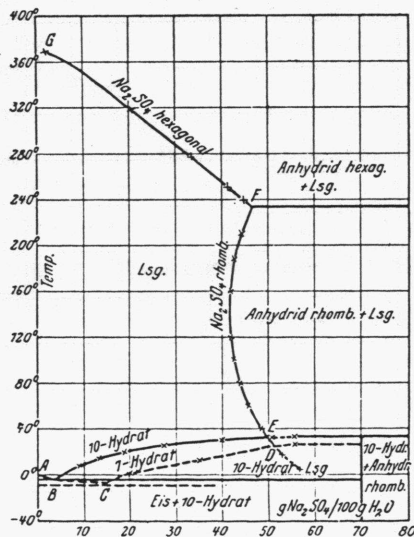


Abb. 1: Phasendiagramm des Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

Die Schmelzlinie des 10-Hydrats steigt von B, dem eutektischen Punkt mit Eis bei  $-1,2^{\circ}\text{C}$  bis zum peritektischen Punkt E bei  $32,4^{\circ}\text{C}$  an. Bei dieser Temperatur schmilzt das Hydrat inkongruent in seinem Kristallwasser unter Bildung von rhombischem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und einer gesättigten Lösung.

Bei weiter steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erst ab, erreicht zwischen  $120$  und  $130^{\circ}\text{C}$  ein Minimum, um dann wieder anzusteigen.

Im Punkt D bei  $24,4^{\circ}\text{C}$  schneidet die Kurve des Anhydrids die Schmelzlinie des labilen 7-Hydrats.

#### 2.1.1.2. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten

Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationskinetik kann auf die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten des 10-Hydrats bzw. des Anhydrids zurückgeführt werden.

Für die Abhängigkeit der Molalität  $m$  eines gelösten Stoffes von der absoluten Temperatur gilt allgemein für den Fall eines (1,2)-Elektrolyten in idealer Lösung:

$$m = m_0 \cdot \exp\left[\frac{-\Delta h_L}{3R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.1)$$

Die Löslichkeitsdaten für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  können chemischen Standardtafeln entnommen werden [12] (Anhang A). Trägt man  $\ln(m/m_0)$  gegen  $1/T$  auf, so erhält man zwei Geraden, die sich theoretisch bei  $32,4^{\circ}\text{C}$  schneiden (Abb. 2).

Die Berechnung der linearen Ausgleichsfunktionen mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate liefert für die beiden Bereiche unterhalb bzw. oberhalb der Umwandlungstemperatur:

$$T \leq T_u : \quad \frac{m_H}{\text{mol/kg}} = \exp(-6553,516 \cdot \frac{1}{T/K} + 22,674) \quad (2.2)$$

$$T \geq T_u : \frac{m_A}{\text{mol/kg}} = \exp(330,532 \cdot \frac{1}{T/K} + 0,171) \quad (2.3)$$

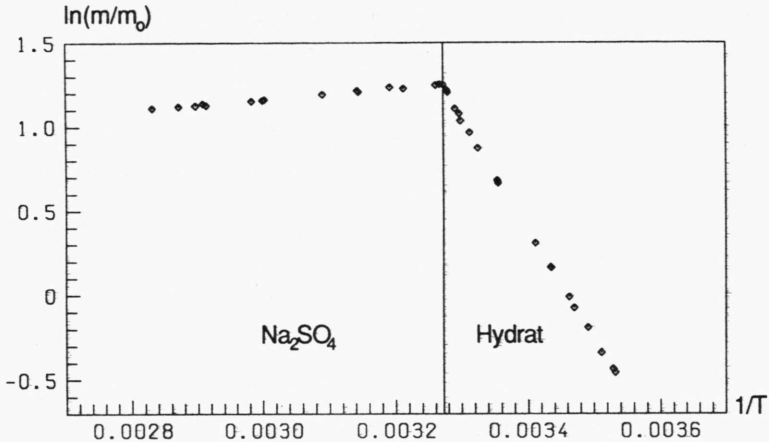


Abb. 2: Molale Löslichkeiten im System  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

#### 2.1.1.3. Aktivitätskoeffizient

In die Definition der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsdifferenz an den beiden Grenzen der Hydratschicht, die treibende Kraft der langsamen Diffusion (s.u. 3.1.2.), geht neben der Löslichkeit auch der Aktivitätskoeffizient von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ein.

Harned [13,14] hat den mittleren, molalen Aktivitätskoeffizienten im Bereich 0 bis  $40^\circ\text{C}$  durch EMK-Messungen mit Amalgam-Elektroden bestimmt und gezeigt, daß in einem weiten Konzentrationsbereich praktisch eine Temperaturunabhängigkeit besteht. Robinson et al. [15] haben später durch isobare Dampfdruckmessungen bei  $25^\circ\text{C}$  den mittleren, molalen Koeffizienten bis zu einer Konzentration von  $4\text{M Na}_2\text{SO}_4$  gemessen (Markierte Punkte in Abb. 3).

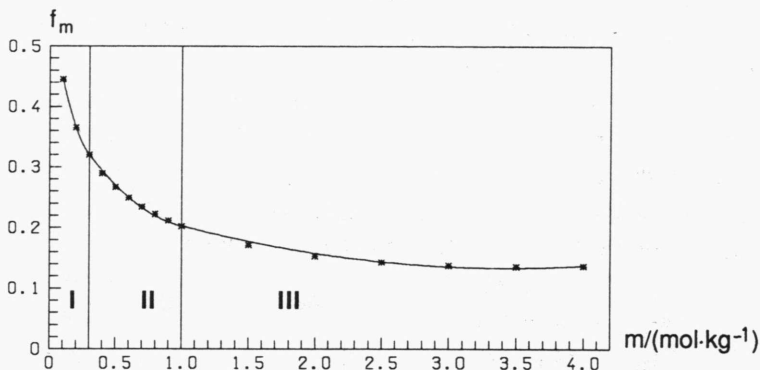


Abb. 3: Mittlerer, molaler Aktivitätskoeffizient  $f_m$  von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $25^\circ\text{C}$  und Interpolationskurven

Durch eine abschnittsweise quadratische Interpolation nach Lagrange kann man  $f_m$  gut durch Polynome zweiten Grades nähern. Für die in Abb. 3 mit I bis III bezeichneten Bereiche ergeben sich dadurch folgende funktionale Beziehungen zwischen  $f_m$  und  $m$  (durchgezogene Kurvenabschnitte in Abb. 3):

$$0,1\text{M} \leq m \leq 0,3\text{M}: \quad f_m = 1,75(m/\text{M})^2 - 1,325(m/\text{M}) + 0,56 \quad (2.4)$$

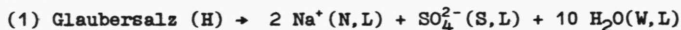
$$0,3\text{M} \leq m \leq 1,0\text{M}: \quad f_m = 0,17(m/\text{M})^2 - 0,39(m/\text{M}) + 0,422 \quad (2.5)$$

$$1,0\text{M} \leq m \leq 4,0\text{M}: \quad f_m = 0,012(m/\text{M})^2 - 0,08(m/\text{M}) + 0,271 \quad (2.6)$$

#### 2.1.1.4. G-T-Diagramm

Die Stabilitäts- und Gleichgewichtsverhältnisse im System  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  können mit einer qualitativen Darstellung der freien Enthalpie  $G$  als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck verdeutlicht werden.

Im System sind folgende Phasenübergangsreaktionen möglich (verwendete Abkürzungen in Klammern):



Entsprechend ergeben sich folgende Materialbilanzen:

$$-dn_{\text{S,L}} = dn_{\text{H}} + dn_{\text{A}} \quad (2.7)$$

$$-dn_{\text{N,L}} = 2dn_{\text{H}} + 2dn_{\text{A}} \quad (2.8)$$

$$-dn_{\text{W,L}} = 10dn_{\text{H}} \quad (2.9)$$

Im Gleichgewicht erreicht die freie Enthalpie  $G$  bei  $T, p = \text{const}$  ein Minimum:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \mu_{\text{A}} dn_{\text{A}} + \mu_{\text{H}} dn_{\text{H}} + \mu_{\text{W,L}} dn_{\text{W,L}} + \mu_{\text{S,L}} dn_{\text{S,L}} + \mu_{\text{N,L}} dn_{\text{N,L}} \leq 0 \quad (2.10)$$

Durch Kombination von (2.7) mit (2.8) bis (2.10) kann man das Differential der freien Enthalpie allein durch die Differentiale von  $n_{\text{A}}$  bzw.  $n_{\text{H}}$  ausdrücken:

$$dG = (\mu_{\text{A}} - \mu_{\text{L}}) dn_{\text{A}} + (\mu_{\text{H}}^* - \mu_{\text{L}}) dn_{\text{H}} \leq 0 \quad (2.11)$$

$$\text{Mit: } \mu_{\text{L}} = \mu_{\text{S,L}} + 2\mu_{\text{N,L}} \quad (2.12)$$

$$\mu_{\text{H}}^* = \mu_{\text{H}} - 10\mu_{\text{W,L}} \quad (2.13)$$

(2.11) bringt zum Ausdruck, daß für die Gleichgewichtskoexistenz von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bzw. Hydrat mit Lösung  $\mu_{\text{A}} = \mu_{\text{L}}$  bzw.  $\mu_{\text{H}}^* = \mu_{\text{L}}$  gelten muß.

Für eine qualitative Darstellung der Steigungen der  $\mu_1$ -Kurven (Abb. 4), für die allgemein  $(\partial \mu_1 / \partial T)_p = -s_1$  gilt, können die molaren Standardentropien  $s$  der beteiligten Stoffe aus der Literatur herangezogen werden [16]:



$s_{298}/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (S, aq)	= 17,2
" (N, aq)	= 60,2
" (W, fl)	= 69,94
" (H, f)	= 592,87
" (A, f)	= 149,64

Daraus resultieren:  $s_L/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1} = 17,2 + 2 \cdot 60,2 = 137,6$

$$s_A/ \quad " \quad = 149,64$$

$$s_H^*/ \quad " \quad = 592,87 - 10 \cdot 69,94 = -106,53$$

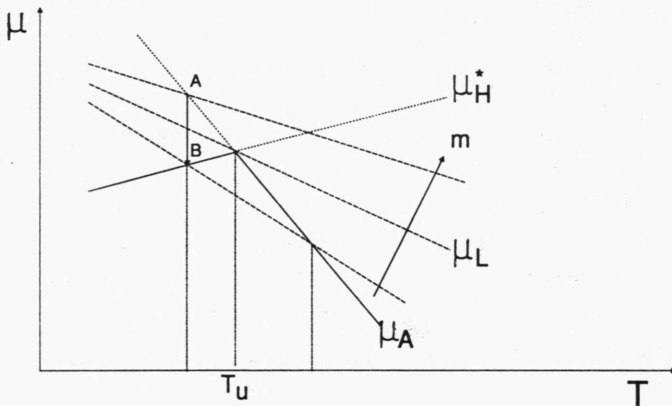


Abb. 4:  $\mu$ -T-Kurven des Systems  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

Wegen  $s_1 = s_{10} - R \cdot \ln(m_1/M)$  ist  $s_L$  und damit auch die Steigung von  $\mu_L$  konzentrationsabhängig, d.h. die  $\mu_L$ -Kurven verlaufen nicht parallel. Die Schnittpunkte von  $\mu_L$  mit den stabilen Kurvenabschnitten (durchgezogene Linien) der festen Phasen spiegeln die beiden möglichen Sättigungsgleichgewichte wider.

Die Gleichgewichtseinstellung bei einem gegebenen T sei an einem Beispiel verdeutlicht: Im Punkt A der Abb. 4 befindet sich eine unterkühlte Lösung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in einem metastabilen Gleichgewicht. Durch eine Keimbildung stellt sich entlang des Pfeiles bei

B ein stabiles Gleichgewicht, das Sättigungsgleichgewicht zwischen Lösung und Hydrat bei der gegebenen Temperatur ein.

### 2.1.2. Kinetik

#### 2.1.2.1. Keimbildung

Ohne geeignete Keimbildungsmaßnahmen kann eine Glaubersalzschnmelze mehr als 15°C unterkühlen, ehe spontane Kristallisation einsetzt. Dabei ist der Grad der Unterkühlung mehr oder weniger zufällig und hängt von Effekten wie der Verunreinigung ab. M. Telkes [17,18] hat bereits in den fünfziger Jahren in ihren Arbeiten zur Keimbildung bei anorganischen Salzhydraten einige isostrukturelle Zusätze zu Glaubersalz, das eine monokline Kristallstruktur besitzt, untersucht. Dabei stellte sich Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , in Mengen von 3-5% zugegeben, schließlich als beste Lösung heraus, da es erstens eine sehr begrenzte Wasserlöslichkeit und zweitens mit 75°C einen deutlich höheren Schmelzpunkt als Glaubersalz besitzt.

#### 2.1.2.2. Stratifikation und Kristallisationsphasen

Bei einem statischen, ungerührten System führt der inkongruente Schmelzvorgang infolge des großen Dichteunterschiedes zwischen Bodenkörper und Lösung zu einer Schichtenbildung, die in der Literatur häufig auch als Stratifikation bezeichnet wird. (Abb. 5). Beim Abkühlen setzt die Kristallisation des Hydrats an der Phasengrenze Bodenkörper-Lösung ein, da sich der Keimbildner Borax ebenfalls abgesetzt hat, und schreitet mit abnehmender Löslichkeit des Hydrats in den Lösungsraum fort.

Mit zunehmender Schmelz-Kristallisationszyklenzahl führt der große Dichteunterschied bei jedem Schmelzvorgang zu einem weiteren Anwachsen der Bodenkörpermenge um einen kinetischen Anteil, d.h. die Lösung wird allmählich untersättigt. Die anfängliche Speicherkapazität von 251 kJ/kg nimmt dadurch bei größeren Speichervolumina nach 20-40 Zyklen um 75% auf ca. 63 kJ/kg ab [19].

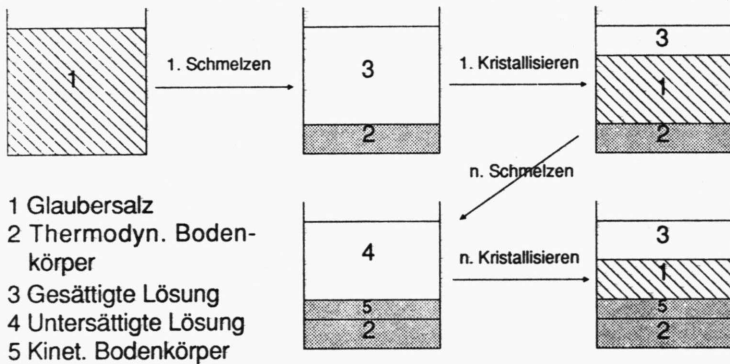


Abb. 5: Stratifikation bei Schmelz-Kristallisationszyklen

Die Kinetik der gesamten Kristallisation lässt sich in drei Phasen unterteilen, von denen die dritte bei normalen Speicherzellenhöhen wegen der Stratifikation nicht genutzt werden kann:

- 1) Senkrechtes Wachstum von säulenförmigen Kristallen in den Lösungsraum
- 2) Verdichtung zu einer Schicht aus vielverzweigten Kristallen mit Lösungseinschlüssen durch ungerichtetes Wachstum
- 3) Langsame Kristallisation verbunden mit Diffusion von  $H_2O$  durch die Hydratschicht zum Bodenkörper

## 2.2. Technische Ansätze

Um den ungünstigen Einfluß der Stratifikation auf die Zyklenbeständigkeit auszuschalten bzw. abzuschwächen, sind prinzipiell drei technische Strategien denkbar:

- 1) Durchmischung des Speichermediums durch Rühren
- 2) Verhinderung der Sedimentation des Bodenkörpers
- 3) Verkleinerung der Speicherhöhe

Speichersysteme, die die erste Strategie verfolgen, werden in der Literatur häufig als dynamisch bezeichnet im Gegensatz zu den statischen Speichersystemen der Strategien 2 und 3.

Ein zweites Problem, das beim Bau eines kompakten Speichers bewältigt werden muß, betrifft den Wärmetausch. Bei einem indirekten Wärmetausch, der über ein getrenntes System (z.B. Rohrspirale) an einen externen Wärmeträger erfolgt, kristallisiert das Salzhydrat beim Wärmeentzug auf der wärmetauschenden Fläche zu einer Schicht und behindert den weiteren Wärmedurchgang mit anwachsender Schichtdicke immer stärker. Deshalb versucht man bei dynamischen Speichern häufig einen direkten Wärmetausch zu realisieren, bei dem das Wärmeträgermedium, das die Wärme an das Speichermedium weiterleitet bzw. von ihm übernimmt, in materiellem Kontakt mit dem Speichermedium steht und durch vertikalen Blasen- bzw. Tropfentransport für einen Umrühreffekt sorgt.

Vor den Ausführungen zu einigen interessanten technischen Ansätzen sei vorweggenommen, daß abgesehen von dem unter 2.2.1.2 aufgeführten sog. GALISOL-Verfahren bis heute kein Speicher auf Glaubersalzbasis das Labor- bzw. Prototypenstadium überdauert hat und auf dem Solarenergemarkt kommerziell erhältlich ist.

## 2.2.1. Dynamische Speichersysteme

### 2.2.1.1. Rollender Zylinder

Die denkbar einfachste Methode, für eine Durchmischung zu sorgen, ist die Drehung eines entsprechend konstruierten Speicherbehälters nach Art einer Mörtelmischmaschine. Herrick [20,21,22] experimentierte mit einem durchsichtigen, auf Walzen gelagerten Plexiglaszylinder, der mit ca. drei Umdrehungen pro Minute rotiert. Der Wärmetausch erfolgt indirekt über die Zylinderwand an einen flüssigen Wärmeträger.

Kalorische Messungen der Kristallisationswärme zeigen auch nach 200 Schmelz-Kristallisationszyklen innerhalb einer Meßgenauigkeit von  $\pm 5\%$  noch 100% der theoretisch speicherbaren Latentwärme. Allerdings konstatiert der Autor ein beträchtliches Größenwachstum der  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kristalle mit zunehmender Zyklenzahl, dessen Ursache in einem Ostwald-Reifungsprozeß zu suchen ist, bei dem die größeren Kristalle auf Kosten der kleineren wachsen. Dieser Effekt wird bei erforderlichen hohen Speicherstandzeiten von 1000 und mehr Zyklen zu einer signifikanten Ladekapazitätsverringering führen. Zwar nehmen die Kristalle nach längerem Rollen des Zylinders ohne Temperaturzyklen durch eine Art Kugelmühleneffekt an Größe wieder ab, aber die dazu notwendige, enorme Hilfsenergie - die Kristalle müssen ständig um eine beträchtliche Höhendifferenz angehoben werden, um dann wieder auf den Boden des Zylinders zu fallen - dürfte aus wirtschaftlichen Überlegungen unakzeptabel sein.

#### 2.2.1.2. Verdampfungs-/Kondensationskreislauf eines Wärmetransportmittels

Auf einer Kombination von direktem und indirektem Wärmetausch beruht das sog. GALISOL-Speicherverfahren, das 1986 von Emons und Ahrens [23,24] entwickelt wurde und, wie der Name zum Ausdruck bringen soll, unter Nutzung eines dreifachen Phasenwechsels (gas-liquid-solid) erfolgt. Eine Serienausführung wurde 1987 in Hamburg auf der Solarausstellung zum ISES Solar World Congress vorgestellt und zum Kauf angeboten [25].

Der Speicher besteht aus einem geschlossenen Behälter mit zwei Rohrwärmetauschern (Abb. 6), der ein Vierkomponenten-System aus Glaubersalz, Wärmetransportmittel, Tensid und Borax enthält. Das Wärmetransportmittel, ein organisches Lösungsmittel, z.B. Ethylbromid oder ein Frigen, muß im Speichermaterial weitgehend unlös-

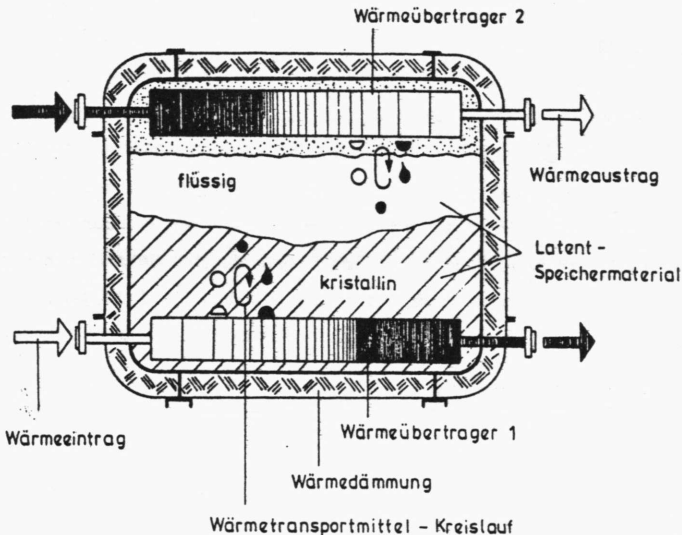


Abb. 6: Funktionsprinzip des GALISOL-Verfahrens

lich sein, außerdem muß es eine größere oder zumindest gleich große Dichte und bei der Arbeitstemperatur einen sehr viel höheren Dampfdruck als das Speichermaterial besitzen.

Beim Wärmeeintrag bilden sich am unteren Wärmetauscher Dampfblasen des Wärmetransportmittels, die sich ablösen und nach oben steigen. Dabei übertragen sie die Verdampfungswärme an das verfestigte Glaubersalz, das dadurch aufgeschmolzen wird. Wird dem Speicher Wärme entzogen, so kondensiert der Dampf am oberen Wärmetauscher. Die Kondensattropfen fallen in den Flüssigkeitsraum, wo sie wiederum Wärme aufnehmen und damit ein Auskristallisieren des Glaubersalzes bewirken.

Eine wichtige Aufgabe bei der Kristallisation erfüllt auch das Tensid. Durch seine Sammlerfunktion bewerkstelligt es einen innigen Kontakt zwischen Dampfblasen und Kristallen und ermöglicht dadurch sowohl eine gute Wärmeübertragung als auch eine flockige Kristallisation des Glaubersalzes.

Man muß abwarten, ob sich dieser Speicher auf dem Markt gegen die immer noch eingesetzten Wasserspeicher durchsetzen wird. Das Prinzip erscheint auf den ersten Blick erfolgversprechend, zumal die Dynamik ohne jegliche mechanische Hilfsenergien erreicht wird. Aber wenn die Autoren bei der Systemzusammensetzung vage von 50 - 95 Vol% Glaubersalz und 0 - 50% (!) Ethylbromid sprechen, müssen zumindest bei einem ungünstigen Verhältnis von 1:1 Bedenken hinsichtlich der effektiven Speicherkapazität und der möglichen Umweltprobleme erlaubt sein.

#### 2.2.1.3. Glaubersalz/H<sub>2</sub>O-Systeme (Ölpermeationstechnik)

Die Bildung des Peritektikums und die dadurch bedingte Phasentrennung kann verhindert werden, wenn dem Hydrat soviel Wasser zugegeben wird (extra water principle), daß der Bodenkörper am

Schmelzpunkt vollständig gelöst werden kann. Ein Blick in das Phasendiagramm (s.o. S. 6) zeigt, daß am Schmelzpunkt (Punkt E) knapp 50g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in 100g Wasser, entsprechend 33 Gew%, löslich sind.

In einer solchen Mischung wird die Wärme nicht mehr bei einer festen Temperatur, dem Schmelzpunkt, sondern über einen mehr oder weniger großen Temperaturbereich durch die zunehmende Löslichkeit des Hydrats gespeichert. Die Speicherkapazität ist daher gegenüber reinem Glaubersalz verringert. Furbo hat die Volumenspeicherkapazität für eine Lösung mit 33%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet [7]. Abb. 7 zeigt den Kurvenverlauf im Vergleich zu reinem Wasser bzw. reinem Glaubersalz.

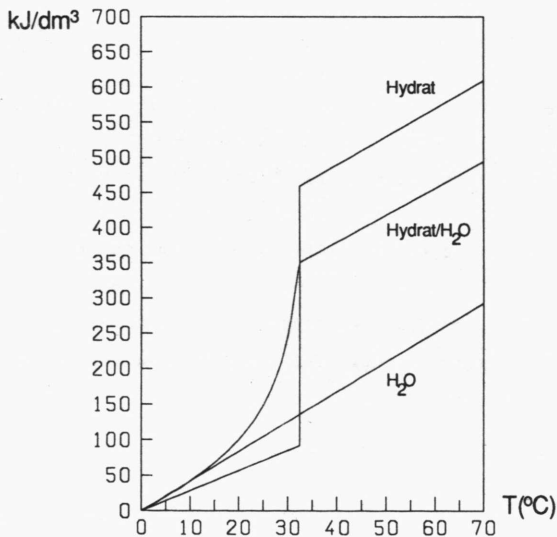


Abb. 7: Wärmespeicherkapazität eines Glaubersalz/ $\text{H}_2\text{O}$ -Systems

Biswas konnte mit ersten Experimenten zeigen, daß bei einer Ausnutzung der maximalen Löslichkeit von 33 % immer noch das Problem



der Bildung eines kinetischen Bodenkörpers beim Lösen des Hydrats, aber auch eines thermodynamischen Bodenkörpers oberhalb des Koexistenzpunktes wegen der abnehmenden Löslichkeit des Natriumsulfats besteht [26]. Beide können in einem rein statischen System in der Entladephase nicht wieder in Lösung gebracht werden.

Deshalb ist von mehreren Arbeitsgruppen weitgehend unabhängig voneinander versucht worden, das "extra water principle" mit einem direkten Wärmetausch in der sog. Ölpermeationstechnik zu kombinieren [7,27,28,29,30,31,32]. In Abb. 8 ist ein solcher Speicher und sein Funktionsprinzip dargestellt.

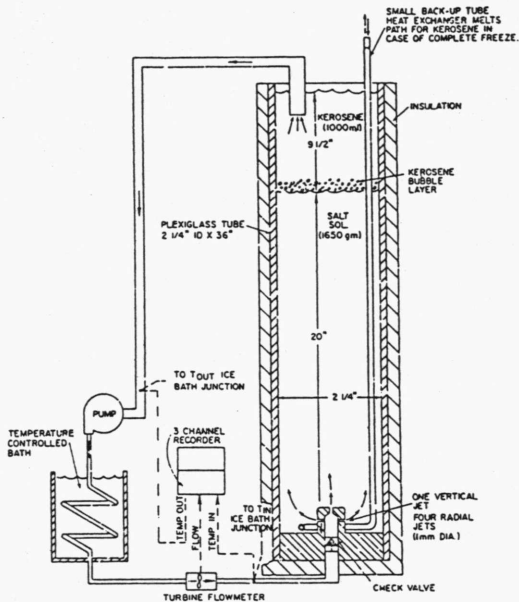


Abb. 8: Direkter Wärmetausch mit der Ölpermeationstechnik

Bei der Ölpermeationstechnik wird ein mit Wasser nicht mischbares Wärmeträgeröl, z.B. Kerosin, in die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung von unten über ein Bohrungssystem eingepumpt und perlt in Form von Tropfen aufgrund seiner geringeren Dichte zur Oberfläche. Dort sammelt es sich und kann nach Durchlaufen eines Wärmetauschers dem Bohrungssystem erneut zugeführt werden.

Lindner und Scheunemann [31,32] entwickelten an der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR) einen 1000l-Speicherprototypen, der 1979 auf der Industriemesse in Hannover vorgestellt wurde. Ein Serientyp wurde zwar für 1981 auf dem Markt angekündigt, ist aber dann wegen ungelöster technischer Probleme nie erschienen.

So verkrustet nach längerer Verweilzeit im geladenen Zustand der Bodenkörper zu einer harten Schicht, deren Rücklösung große Schwierigkeiten bereitet. Auch eine längere Verweilzeit im entladenen Zustand ist problematisch: Das Ölzufuhrsystem wird durch kristallisierendes Glaubersalz allmählich verstopft. Deshalb soll ein zusätzlicher kleiner Wärmetauscher im Speichertank das Zufuhrsystem für das Öl freischmelzen und den normalen Betriebszustand wiederherstellen. Ein weiteres großes Problem betrifft die Optimierung des Wärmetausches. Sind die Öltropfen groß, erfolgt der Wärmetausch wegen kürzerer Aufstiegszeit und kleinerer Oberfläche zu langsam, sind sie dagegen klein, neigen sie zur Emulsionsbildung und damit verbundener extrem schlechter Entmischung. Auch die Verschleppung von Speichermaterial in den Ölkreislauf und der Einschluß von Öl in der beim Entladen des Speichers gebildeten Kristallschicht, der sich vor allem dann nachteilig auswirkt, wenn der Speicher sich ständig in einem mehr oder weniger teilentladenen Zustand befindet, konnte nicht wirtschaftlich verhindert werden.

## 2.2.2. Statische Speichersysteme

### 2.2.2.1. Schichtdickenbegrenzung

Gestützt auf die Aussage von Telkes, wonach bei einer maximalen Speicherhöhe von ca. 6,5 mm eine praktisch vollständige Kristallisation in nur 14 h möglich wäre, hat Wolff untersucht, ob die aus dem Wärmetauscherbau bekannten Kompaktwärmeüberträger mit horizontal angeordneten, eng aneinandergereihten Rippenflächen als statische Speicher mit indirekter Wärmeübertragung eingesetzt werden können [33,34].

Neben der Schichtdickenbegrenzung könnte ein derart gestalteter Rippenrohrspeicher auch große Wärmeübertragungsflächen bieten, die für die Wärmezufuhr bzw. -abfuhr bei kleinen Temperaturdifferenzen zwischen Speicher- und Wärmeträgermedium notwendig sind. Der Wärmeträger, z.B. Wasser fließt in einem senkrechten Kernrohr, während sich das Glaubersalz im Rippenzwischenraum befindet.

Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zeigen, daß mit der beschriebenen Speicherauslegung das Stratifikationsproblem, sofern man eine vollständige Kristallisation als Ziel ansieht, nicht gelöst werden kann. Die Ladekapazität im stratifizierten Zustand ist zum einen abhängig von der Temperatur im Speichermedium zum Ende der Entladung, da durch diese Temperatur der Anteil der sensiblen Wärme und der integralen Lösungswärme des Hydrats bestimmt wird. Wichtiger ist jedoch die Abhängigkeit von der Ruhezeit seit dem vorangegangenen Entladevorgang, in der die langsamen Kristallisationsprozesse stattfinden. Der Autor schätzt, daß die Ladekapazität nach 12 h je nach Temperatur zu Beginn der Beladung nur 50-70%, nach 5-7 d erst 80-90% der theoretischen Speicherkapazität beträgt. Er meint aber, die langsame Restkristallisation wäre für die Praxis weniger bedeutend, weil die auftretenden kleinen Wärmeströme nicht genutzt werden können.

#### 2.2.2.2. Viskositätserhöhung durch Verdickungsmittel

Für eine effektive Initiierung der Keimbildung bei der Kristallisation muß der Keimbildner Borax möglichst homogen im Speichermedium verteilt sein. Da dieser aber durch den großen Dichteunterschied gegenüber der Lösung rasch in den Stratifikationsprozeß miteinbezogen wird, hat man bereits sehr früh versucht, mit verschiedenen, viskositätserhöhenden Materialien, z.B. Sägemehl, Papierbrei, Stärke, Alginat die Sedimentation im System gänzlich zu verhindern.

Herrmann untersuchte in seiner Diplomarbeit [35] die stabilisierende Wirkung von Rußen, die in ihren kolloid-chemischen Eigenschaften dem Aerosil A200 gleichen, mit dem Elektrolyte über einen längeren Zeitraum stabilisiert werden können.

Telkes empfahl die Verwendung von Attapulgit, einem thixotropen Aluminiummagnesiumsilikat [36].

Bei allen diesen Materialien hält jedoch die stabilisierende Wirkung nur über eine begrenzte, kurze Anzahl von thermischen Zyklen (meist 10-20) vor.

Marks konnte am Beispiel des Attapulgits zeigen [19,37], daß dafür zwei Effekte verantwortlich sind. Zunehmendes Größenwachstum der Kristalle durch Ostwald-Reifungsprozesse führt zu lokaler Stratifikation und damit zu wachsenden Diffusionswiderständen. Zusätzlich schiebt kristallisierendes Hydrat das Gelnetzwerk immer weiter auseinander, bis aus einem anfänglich homogenem System bereits nach wenigen Zyklen irreversibel ein heterogenes entsteht.

Um das Wachstum der Kristalle zu unterdrücken verwendete Marks zum einen Zusätze wie z.B. Na-hexametaphosphat als "crystal habit modifier", zum anderen Polycarboxylat anstelle von Attapulgit als effektiveres Verdickungsmittel. Nach seinen Angaben kann damit eine signifikante Erhöhung der Zyklenbeständigkeit, bis zu 82%

der idealen Speicherkapazität in bis zu 1600 Zyklen, erreicht werden.

In Zusammenarbeit mit Ingenieuren seines Instituts an der University of Delaware entwickelte er deshalb eine kompakte Bauform für einen Speicherprototypen [38]. Die Mixtur wird mit einer Apparatur, mit der auch Salamis in der Wurstherstellung gefüllt werden, in längliche Säcke aus dünnen, metallisierten Plastikfolien gefüllt. Die "Würste" werden modularartig in Speicherkästen zusammengefaßt, in denen der Wärmetausch mit durchströmender Luft erfolgt.

#### 2.2.2.3. Tablettierung und Makroverkapselung

Unabhängig vom Problem der Stratifikation erfordert ein breiter Einsatz von Schmelzwärmespeichermaterialien die Entwicklung von kompakten, "beweglichen" Packungsformen mit möglichst großer Oberfläche, um Probleme wie zu geringen Wärmetausch, mögliche unerwünschte chemische Reaktionen mit umgebenden Materialien oder umständliche Handhabung zu umgehen. Dies kann z.B. durch Tablettierung und/oder Makroverkapselung mit Polymeren erreicht werden. Arbeitsgruppen, die diese Strategie einschlugen, hatten damit sicher auch zumindest eine Teillösung des Stratifikationsproblems, allerdings auf rein empirischem Weg, im Auge.

Chen experimentierte mit Glaubersalztabletten von 0,8 - 1,3 cm Durchmesser, die mit pharmazeutischen Tablettiervorrichtungen gepreßt wurden [39,40,41]. Die Tabletten wurden in einem Dragierkessel mit einem wasserdampfundurchlässigen, elastischen Film aus einem Polymerlatex, z.B. einem Vinylidenchlorid-Acrylat-Copolymer verkapselt. Die gewählte Dimensionierung der Kapseln ergab sich aus einem Kompromiß zwischen Wärmeübertragungsrate und Kapselwandmaterialmenge. Die Kapseln sollten in einen sogenannten Hy-

bridspeicher eingebunden werden. Das sind eigentlich Wasserspeicher, denen ein abgekapseltes Latentspeichermedium zugegeben wird. Das Wasser ist hierbei gleichzeitig Speicher- und Wärmetransportmedium. Durch Zugabe eines Frostschutzmittels kann einerseits für einen unbedingt notwendigen osmotischen Druckausgleich auf beiden Seiten der Kapselwand, andererseits auch für eine Möglichkeit, das Wasser auch im Winter direkt durch einen Sonnenkollektor zu leiten, gesorgt werden.

Die Firma Pentel Co., Ltd. hat sich in Japan ein Verkapselungsverfahren patentieren lassen, das auf einer Koazervatabscheidung von chloriertem Polypropylen aus einer xylolischen Lösung beruht [42]. Glaubersalz wird in der Polymerlösung suspendiert und über den Schmelzpunkt auf 60°C erwärmt. Beim Abkühlen unter Rühren sollen verkapselte Glaubersalzperlen von 10 mm(!) Durchmesser mit einer Polymerwanddicke von 10-50 µm entstehen. Nach 1000 thermischen Zyklen zwischen 10 und 50°C soll die Polymerhaut unverseht sein, allerdings werden keine Angaben über die Ladekapazität mit zunehmender Zyklenzahl gemacht.

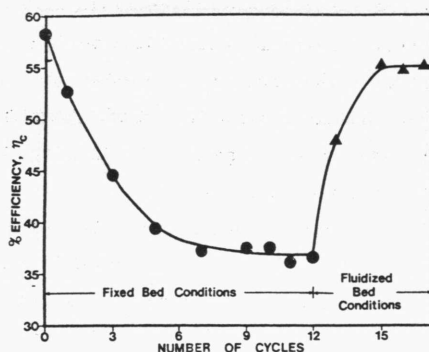


Abb. 9: Entladeeffizienz eines Glaubersalz-Hybridspeichers nach Sözen [43]

Konkrete Zahlen werden nur von Sözen genannt, der Glaubersalz mit einer automatischen Spritze in hohle, kommerziell erhältliche Polypropylenkugeln von 25 mm Durchmesser füllte [43]. Die Kapseln wurden in einem Hybridspeicher (s.o.) abwechselnd unter "fixed bed"- und "fluidized bed"-Bedingungen thermischen Zyklen unterworfen. Abb. 9 zeigt den gemessenen Verlauf des bei der Entladephase zurückgewonnenen Wärmeanteils  $\eta_c$  bezogen auf die theoretische Speicherkapazität in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Durch den Schütteleffekt im "fluidized bed" kann demnach zwar innerhalb von drei Zyklen die anfängliche Wärmeausbeute nach der ersten Kristallisation (ca. 55%) annähernd widerhergestellt werden, eine vollständige Kristallisation ist aber unter den gegebenen Bedingungen nicht möglich.

### 3. Grundgleichungen des Diffusionsmodells

Um den Zeitverlauf der langsamen diffusionsbedingten Kristallisation mathematisch zu erfassen, wird zuerst für ein idealisiertes stratifiziertes System im quasistationären Nichtgleichgewicht ein Fickscher Ansatz formuliert (Abschnitt 3.1.).

Das Zeitgesetz dieses quasistationären Diffusionsmodells enthält als unbekannten Parameter den effektiven Diffusionskoeffizienten des Wassers in Glaubersalz. Dieser Parameter kann entweder "quasistationär" durch unmittelbare Anwendung des Diffusionsmodells (Abschnitt 3.2.1.) oder aber "dynamisch" auf der Basis von Tracerexperimenten bestimmt werden (Abschnitt 3.2.2.). Für beide Methoden werden in den angegebenen Abschnitten die theoretischen Beziehungen hergeleitet.

#### 3.1. Kinetik der langsamen Kristallisation

##### 3.1.1. Modell und Annahmen

In Abb. 10 ist ein stratifiziertes  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System skizziert. Der quasistationäre  $\text{H}_2\text{O}$ -Fluß  $j_w$  (Stoffmenge  $n_w$  pro Fläche  $q$  und Zeit  $t$ ) durch die Glaubersalzschrift soll streng eindimensional in Normalenrichtung erfolgen.

Es kann vorausgesetzt werden, daß der Diffusionswiderstand in der Glaubersalzschrift geschwindigkeitsbestimmend ist gegenüber einem Reaktionswiderstand an den Phasengrenzen.

Die Diffusion von  $\text{H}_2\text{O}$  verläuft im wesentlichen über Gitterfehlstellen, die so große räumliche Distanz zueinander besitzen sollen, daß sie nicht miteinander wechselwirken.



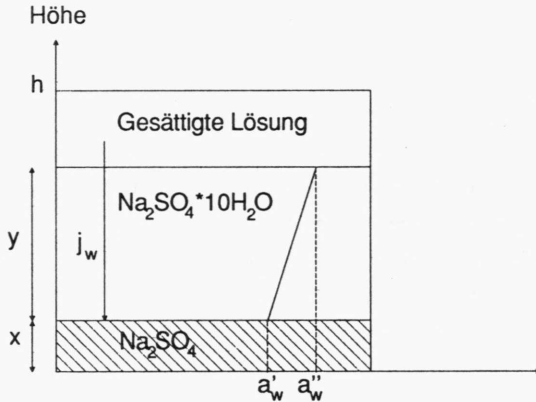


Abb. 10: Modell eines geschichteten  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems

Unter diesen Bedingungen kann für den  $\text{H}_2\text{O}$ -Fluß angesetzt werden:

$$j_w = \frac{dn_w}{q \cdot dt} = -D \cdot \frac{\Delta a_w}{y} \quad (3.1)$$

Dabei ist  $D$  der effektive Wasserdiffusionskoeffizient in Glaubersalz,  $\Delta a_w$  die Wasseraktivitätsdifferenz über die Höhe  $y$  der Hydratschicht.

Die Temperaturabhängigkeit von  $D$  im diskutierten Temperaturbereich von ca.  $20^\circ\text{C}$  bis zum Phasenumwandlungspunkt von Glaubersalz wird vernachlässigt. Die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationskinetik wird daher durch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeitskurven des Hydrats bzw. des Anhydrids bestimmt.

### 3.1.2. Die H<sub>2</sub>O-Aktivitätsdifferenz als treibende Kraft der Diffusion

Die H<sub>2</sub>O-Aktivitätsdifferenz  $\Delta a_W = a_W' - a_W''$  kann mit Hilfe der molalen Löslichkeiten  $m_H(T)$  bzw.  $m_A(T)$  (s.o. Abschnitt 2.1.1.2) und des mittleren molalen Salzaktivitätskoeffizienten  $f_m$  (s.o. Abschnitt 2.1.1.3) berechnet werden.

Da an den Grenzen Bodenkörper-Hydrat (') und Hydrat-Gesättigte Lösung (') voraussetzungsgemäß chemisches Gleichgewicht herrscht (vernachlässigbarer Reaktionswiderstand an den Phasengrenzen), muß gelten:

$$10\mu_W' + \mu_A' = 10\mu_W'' + 2\mu_N'' + \mu_S'' \quad (3.2)$$

Für das chemische Potential  $\mu_A'$  von festem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gilt in Kontakt mit der Lösung ebenfalls entsprechend:

$$\mu_A' = 2\mu_N' + \mu_S' \quad (3.3)$$

Folglich wird aus (3.2)

$$10\mu_W' + 2\mu_N' + \mu_S' = 10\mu_W'' + 2\mu_N'' + \mu_S'' \quad (3.4)$$

und unter Verwendung von  $\mu_1 = \mu_{10} + RT \cdot \ln a_1$

$$RT \cdot \ln \frac{(a_W')^{10} \cdot (a_N')^2 \cdot a_S'}{(a_W'')^{10} \cdot (a_N'')^2 \cdot a_S''} = 0 \quad (3.5)$$

Bezeichnet man mit  $m_H''$  die molale Löslichkeit des Hydrats bei ('), mit  $m_A'$  die unter den Phasenumwandlungspunkt extrapolierte Löslichkeit des Anhydrids bei ('), so ergibt sich unter Verwendung der entsprechenden mittleren Salzaktivitätskoeffizienten  $f_m$

$$a_W' = a_W'' \cdot \left[ \frac{m_H'(T) \cdot f_m'}{m_A(T) \cdot f_m} \right]^{3/10} \quad (3.6)$$

Über die Gibbs-Duhemsche Gleichung für ein isobares und isothermes binäres System  $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$  kann vom Salzaktivitätskoeffizienten auf den Wasseraktivitätskoeffizienten umgerechnet werden. Man findet dabei, daß sich der molare Wasseraktivitätskoeffizient  $f_{C,W}$  ausgehend von  $f_{C,W} = 1$  bei unendlicher Verdünnung nur geringfügig mit steigender  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Konzentration ändert (trotz erheblicher Änderung von  $f_m$ ). Deshalb wird  $a_W' = f_{C,W}' \cdot c_W' \approx c_W'$  gesetzt und aus (3.6) wird

$$a_W' = c_W' \cdot \left[ \frac{m_H'(T) \cdot f_m'}{m_A(T) \cdot f_m} \right]^{3/10} \quad (3.7)$$

Die Wasseraktivität  $a_W'$  ergibt sich also als reine Rechengröße aus (3.7).  $c_W'$  kann mit den Molmassen  $M_W$  und  $M_A$  des Wassers und des Anhydrids und der Dichte  $\rho$  der gesättigten Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden:

$$c_W' = \frac{\rho(T/^{\circ}\text{C})}{M_W \cdot (m_H' \cdot M_A + 1)} \quad (3.8)$$

Werte für  $\rho$  können der Literatur [12] (Anhang A) entnommen werden. Man kann den Verlauf von  $\rho$  durch ein Polynom dritten Grades nähern:

$$\rho/(\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}) = 4,8 \cdot 10^{-6} (T/^{\circ}\text{C})^3 + 2,6 \cdot 10^{-5} (T/^{\circ}\text{C})^2 + 3,06 \cdot 10^{-3} (T/^{\circ}\text{C}) + 1,041 \quad (3.9)$$

Nach (3.7) nimmt  $\Delta a_W$  und damit nach (3.1) auch der Diffusionsfluß mit steigender Temperatur ab, bis es bei  $T_u$  wegen  $m_H' = m_A$  Null wird.

### 3.1.3. Differentialgleichung für die zeitliche Abnahme der Bodenkörperschicht

Vernachlässigt man das Leervolumen zwischen den Bodenkörperkristallen, so gilt für das Volumen  $V$  des Bodenkörpers (A)

$$V_A = x \cdot q = n_A \cdot v_A \quad (3.10)$$

wobei  $x$  die Höhe und  $q$  der Querschnitt von A sind. Da die Abnahme von A allein durch die Diffusion von  $H_2O$  (W) verursacht wird, muß ferner gelten

$$-dn_A = -10dn_W \quad (3.11)$$

und mit (3.10)

$$dn_W = \frac{dx \cdot q \cdot 10}{v_A} \quad (3.12)$$

Durch Kombination von (3.12) mit (3.1) läßt sich der Wasserfluß mit der Abnahme der Höhe der Bodenkörperschicht koppeln:

$$j_W = -10 \cdot \frac{1}{v_A} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (3.13)$$

Gleichsetzung von (3.1) und (3.13) liefert

$$\frac{dx}{dt} = -\beta \cdot D \cdot \frac{\Delta s_W}{y} \quad (3.14) \quad \text{mit: } \beta = v_A/10 \quad (3.15)$$

Um durch Integration von (3.14) eine Information über die zeitliche Abnahme der Bodenkörperschicht, insbesondere über die Zeitdauer bis zum vollständigen Verschwinden des Bodenkörpers ( $x=0$ ), zu erhalten, muß die zeitliche Änderung der Hydratschicht  $y$  auf

die zeitliche Änderung der Bodenkörperschicht  $x$  zurückgeführt werden. Dazu sind folgende Überlegungen notwendig: Der kristallisationsbedingte Zuwachs erfolgt an beiden Seiten. Für den Zuwachs  $dy'$  an der Unterseite ist die Diffusion von  $H_2O$ , für den Zuwachs  $dy''$  an der Oberseite die Kristallisation von Hydrat als Folge des Wasserabzuges verantwortlich.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy'}{dt} + \frac{dy''}{dt} \quad (3.16)$$

Der Zuwachs von  $y$  an der Unterseite kann über das Verhältnis der Molvolumina direkt mit der Abnahme von  $x$  in Beziehung gebracht werden:

$$\frac{dy'}{dt} = - \frac{dx}{dt} \cdot \frac{v_H}{v_A} \quad (3.17)$$

Für  $dy''$  kann man ansetzen

$$\frac{dy''}{dt} = \frac{dn_A''}{dt} \cdot \frac{1}{q} \cdot v_H \quad (3.18)$$

$dn_A''$  stellt die Menge  $Na_2SO_4$  dar, die aus der Lösung in die wachsende Hydratschicht eingebaut wird. Wenn man annimmt, daß dieser Einbau schnell genug ist, um eine merkliche Übersättigung der Lösung zu vermeiden, ist  $dn_A''$  über das Stoffmengenverhältnis  $\gamma = n_W/n_A$  der gesättigten Lösung mit

$$\gamma = \frac{n_W}{n_A} = \frac{dn_W + dn_W''}{dn_A''} = \frac{dn_W}{dn_A''} + 10 \quad (3.19)$$

unmittelbar von  $dn_W$  (s.o. Gl. (3.1)) abhängig, so daß gilt:

$$dn_A'' = dn_W \cdot \frac{1}{\gamma-10} \quad (3.20)$$

Man beachte, daß  $\gamma=\gamma(T)$ . Durch Kombination von (3.12), (3.18) und (3.20) kann  $dy''/dt$  durch  $dx/dt$  ausgedrückt werden:

$$\frac{dy''}{dt} = - \frac{10}{\gamma-10} \cdot \frac{v_H}{v_A} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (3.21)$$

Damit ergibt sich für das Gesamtwachstum der Hydratschicht nach (3.16) mit (3.17):

$$\frac{dy}{dt} = - \frac{dx}{dt} \cdot \alpha \quad (3.22)$$

$$\text{mit: } \alpha = \frac{v_H}{v_A} \cdot \frac{\gamma}{\gamma-10} \quad (3.23)$$

Durch Integration von (3.22) in den Grenzen  $x_0$  und  $x$  bzw.  $y_0$  und  $y$ , wobei  $x_0$ ,  $y_0$  für die Anfangsschichtdicken stehen sollen, erreicht man schließlich das gesteckte Ziel,  $y$  in (3.14) durch  $x$  zu ersetzen:

$$\frac{dx}{dt} = -\beta \cdot D \cdot \frac{\Delta a_W}{y_0 - (x-x_0) \cdot \alpha} \quad (3.24)$$

#### 3.1.4. Speicherzellenhöhe

Die maximale Speicherzellenhöhe  $h$  für eine vollständige Kristallisation in der Zeit  $t_e$  (d.h.  $x(t_e)=0$ ) ergibt sich, indem man (3.24) in den Grenzen  $x_0$  und  $x=0$  bzw.  $t=0$  und  $t_e$  integriert:

$$x_0 \cdot y_0 + 1/2 \cdot x_0^2 \cdot \alpha = \beta \cdot D \cdot \Delta a_W \cdot t_e \quad (3.25)$$

$x_0$  bzw.  $y_0$  sind sowohl eine Funktion von  $T$  (über die Löslichkeit) als auch von  $h$ . Für die folgenden Überlegungen, mit denen  $h$  in (3.25) eingebracht werden soll, wird zur Vereinfachung eine Additivität der Volumina im geschichteten System vorausgesetzt, d.h. sowohl die geringe Volumenänderung bei der Phasenumwandlung als auch die Temperaturabhängigkeit der Molvolumina wird vernachlässigt.

Schmilzt man eine Glaubersalzmenge  $n_H^0$ , so muß für die molale Löslichkeit  $m_A$  des entstehenden Anhydrids gelten

$$m_A = \frac{n_H^0 - n_A}{10n_H^0 \cdot M_W} \quad (3.26)$$

wobei  $n_A$  für die Menge an ungelöstem Anhydrid und  $M_W$  für die Molmasse des Wassers steht.  $n_A$  und  $n_H^0$  können über die Molvolumina  $v_A$  bzw.  $v_H$  mit  $x_0$  bzw.  $h$  verknüpft werden

$$n_A = \frac{x_0 \cdot q}{v_A} \quad (3.27a)$$

$$n_H^0 = \frac{h \cdot q}{v_H} \quad (3.27b)$$

Durch Kombination von (3.26) und (3.27a) bzw. (3.27b) erhält man schließlich

$$\xi_0 = \frac{x_0}{h} = \frac{v_A}{v_H} \cdot (1 - 10m_A \cdot M_W) \quad (3.28)$$

Wegen der Temperaturabhängigkeit von  $m_A$  sind auch  $x_0$  bzw.  $\xi_0$  temperaturabhängige Größen. Jedes  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System weist, auch mit Borax als Keimbildner, eine mehr oder weniger starke Unterkühlung bei der Kristallisation auf, gerade bei sehr kleinen Speicherzellen, die in erster Linie Diskussionsgegenstand dieser Arbeit sind. Unter der Annahme, daß bei der Abkühlung unter den Umwandlungspunkt die Lösung des Bodenkörpers bis zur plötzlich einsetzenden Kristallisationstemperatur  $T_K$  so schnell erfolgt,

daß das System stets der extrapolierten Löslichkeit  $m_A$  (s.o. Gl. (2.3), S. 8) folgen kann, ist es sinnvoll, in (3.28)  $m_A = m_A(T_K)$  einzusetzen.

Analog zu (3.27a) kann man für die Anfangsstoffmenge  $n_H$  der Hydratschicht ansetzen

$$n_H = \frac{y_0 \cdot q}{v_H} \quad (3.29)$$

und damit ergibt sich dann - wieder mit der Unterkühlungstemperatur  $T_K$  und der experimentellen Entladetemperatur  $T$  - zusammen mit (3.27b)

$$\eta_0 = \frac{y_0}{h} = \frac{n_H}{n_H^0} = \frac{[m_A(T_K) - m_H(T)] \cdot 10 n_H^0 \cdot M_W}{n_H^0} = [m_A(T_K) - m_H(T)] \cdot 10 M_W \quad (3.30)$$

Durch Kombination von (3.28) und (3.30) mit (3.25) erhält man eine quadratische Gleichung für  $h$  mit einer physikalisch sinnvollen Lösung, die im Mittelpunkt der Diskussion stehen wird:

$$h = \sqrt{\frac{2 \cdot \beta \cdot D \cdot \Delta a_W \cdot t_e}{\xi_0 \cdot (2 \cdot \eta_0 + \xi_0 \cdot \alpha)}} \quad (3.31)$$

### 3.2. Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

#### 3.2.1. Quasistationäre Diffusion

In (3.31) ist der effektive Koeffizient  $D$  der  $H_2O$ -Diffusion noch unbekannt. Die Kombination von (3.14) mit (3.22) liefert eine Gleichung für  $dy/dt$  mit



$$\frac{dy}{dt} = \alpha \cdot \beta \cdot D \cdot \frac{\Delta a_w}{y} \quad (3.32)$$

Nach Integration in den Grenzen  $y_0$  und  $y(t)$  bzw.  $t=0$  und  $t$  erhält man unter Berücksichtigung von  $y_0 = \eta_0 \cdot h$  für einen quasistationären Zustand (qs)

$$D_{qs} = \frac{(\eta_0 \cdot h)^2 \cdot \{[y(t)/y_0]^2 - 1\}}{2\alpha \cdot \beta \cdot \Delta a_w \cdot t} \quad (3.33)$$

Ist also das Verhältnis  $y(t)/y_0$  bekannt, kann  $D_{qs}$  jeweils für eine bestimmtes  $h$  unter den quasistationären Bedingungen des Modells berechnet werden. Eine experimentelle Bestimmung (s.u. Abschnitt 4.2.2.2.) von  $y(t)/y_0$  ist mit Hilfe der Differentialthermoanalyse durch Integration der  $\Delta T$ -Schmelzpeaks des Hydrats möglich.

### 3.2.2. Dynamische Tracerdiffusion

Um zu verlässlichen Werten für den Diffusionskoeffizienten zu kommen, aber auch um die Plausibilität des erstellten Modells zu überprüfen, soll der Diffusionskoeffizient auch mit einer dynamischen, von dem im vorangehenden Abschnitt geschilderten Verfahren unabhängigen Methode bestimmt werden. Für dieses Vorhaben muß aber erst sowohl die Theorie als auch eine experimentelle Technik entwickelt werden, weil auf die bewährten klassischen Verfahren für die chemische Analyse des örtlichen Konzentrationsprofils durch Abtragung sehr dünner Schichten wegen der geringen mechanischen und physikalisch-chemischen Stabilität eines Hydratblocks nicht zurückgegriffen werden kann. Wegen fehlender Unterscheidbarkeit der gittereigenen  $H_2O$ -Moleküle muß außerdem eine Isotopenmarkierung vorgenommen werden.

Beide Probleme lassen sich mit einer In-vitro-Methode lösen, bei der die Konzentrationsänderung markierter  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle nicht im Diffusionsmedium Hydrat, sondern in der überstehenden gesättigten Lösung verfolgt wird.

Je nach zur Verfügung stehender Nachweismethode kann neben dem Sauerstoff auch der Wasserstoff markiert werden. Mehrere Autoren, v.a. Wang et al. [44] konnten nämlich mit unterschiedlichen experimentellen Methoden zeigen, daß der Selbstdiffusionskoeffizient in reinem, neutralem Wasser für  $\text{HDO}$ ,  $\text{HTO}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich groß ist, d.h. daß die Bewegung von H-Atomen im wesentlichen durch diffundierende Wassermoleküle und nicht durch den speziellen  $\text{H}^+$ -Transport wie in sauren Lösungen verursacht wird. Kuhn und Thürkauf [45] erhielten das gleiche Ergebnis auch für Eis, das in seinen Diffusionsverhältnissen sicher in grober Näherung mit dem Glaubersalz vergleichbar ist.

Markiert man mit dem stabilen Deuterium, so kann als Nachweisprinzip das unterschiedliche Absorptionsverhalten von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im nahen IR-Bereich genutzt werden. Hirth und Lawaczek z.B. haben damit den Wasserfluß durch Filterpapier als Modellfall für die Beobachtung des Wasserflusses in Pflanzenblättern gemessen [46]. Verwendet man das radioaktive Tritium (Halbwertszeit ca. zwölf Jahre), so kann die Konzentrationsänderung in der überstehenden Lösung ohne größeren Aufwand flüssigszintillatorisch verfolgt werden.

### 3.2.2.1. Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung [47]

Befindet sich in einem beidseitig unendlich ausgedehnten Diffusionsbereich bei homogenen Diffusionsverhältnissen eine Stoffmenge  $n_0$  (bezogen auf die Flächeneinheit) zur Zeit  $t=0$  an der Stelle  $x=0$ , so ist die Lösung der zeitabhängigen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.34)$$

für  $t > 0$  gegeben durch die Gaußsche Glockenkurve

$$c(x, t) = \frac{n_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right) \quad (3.35)$$

Aus diesem Standardintegral kann eine weitere Lösung für den Fall abgeleitet werden, daß für  $t=0$  eine Anfangsverteilung der Form

$$c=c_0 \text{ für } x < 0 \quad \text{bzw.} \quad c=0 \text{ für } x > 0$$

gegeben ist. Die Konzentrationsverteilung resultiert dann aus der Superposition kleiner Anfangskonzentrationsimpulse der Länge  $\Delta x$ , die gleichmäßig über die negative  $x$ -Achse verteilt sind. Im Grenzfall  $\Delta x \rightarrow 0$  erhält man [48]

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3.36)$$

mit dem Gaußschen Fehlerintegral

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z \exp(-\zeta^2) d\zeta \quad (3.37)$$

Nach (3.36) gilt  $c(0, t) = c_0/2 = \text{konst.}$ , d.h. bei  $x=0$  ändert sich die Konzentration des diffundierenden Stoffes für  $t > 0$  nicht. Gibt man daher eine Randkonzentration  $c(0, t) = c_0(t) = c_0$  mit der Anfangsbedingung  $c(x, 0) = 0$  fest vor, so heißt die Lösung für  $x > 0$  und  $t > 0$  entsprechend

$$c(x, t) = c_0 \cdot \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3.38)$$

Für unsere Tracereexperimente interessiert der Fall einer zeitabhängigen Randkonzentration  $c_0(t)$ . Abb. 11 zeigt qualitativ zwei Konzentrationsprofile für  $t=0$  und  $t>0$ .

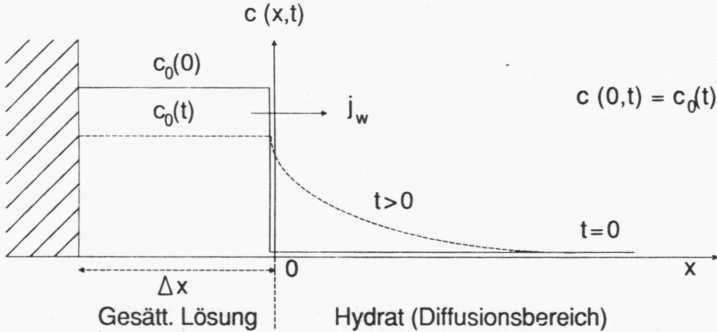


Abb. 11: Eindimensionale Diffusion von markiertem Wasser aus einer gesättigten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung in eine Hydratschicht

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß das Konzentrationsprofil bei  $x=0$  wegen der unterschiedlichen Molvolumina der beiden Phasen in Bezug auf Wasser eigentlich einen kleinen Konzentrationssprung aufweist, der zur Vereinfachung aber vernachlässigt wird. Es wird also  $c(0,t) \approx c_0(t)$  gesetzt.

Nimmt man zunächst an, daß die Randkonzentration  $c(0,t)$  während der Zeit  $\tau \leq t < \tau + \Delta\tau$  bei sehr kleinem  $\Delta\tau$  den Wert  $c_0$  hat, so folgt aus (3.38) für  $t > \tau + \Delta\tau$

$$c(x,t) = c_0 \cdot \left[ \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{\sqrt{4D \cdot (t - \tau - \Delta\tau)}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{\sqrt{4D \cdot (t - \tau)}} \right] \right] \quad (3.39)$$

Erweitert man die rechte Seite von (3.39) mit  $\Delta\tau/\Delta\tau$ , so erhält man den Differenzenquotienten der Funktion

$$f(x,t,\tau) = \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D \cdot (t - \tau)}} \right) \quad (3.40)$$

nach  $\tau$  und man kann in erster Näherung schreiben

$$c(x, t) = c_0 \cdot \frac{\partial f(x, t, \tau)}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau \quad (3.41)$$

Führt man die Differentiation unter Beachtung der Kettenregel mit Hilfe von (3.37) aus, so ergibt sich

$$\begin{aligned} c(x, t) &= c_0 \cdot \frac{d \operatorname{erf}(z)}{dz} \cdot \frac{\partial z}{\partial \tau} \cdot \Delta \tau = \\ &= c_0 \cdot \psi(x, t - \tau) \cdot \Delta \tau \end{aligned} \quad (3.42)$$

$$\text{mit: } \psi(x, t - \tau) = \frac{x}{\sqrt{4\pi D \cdot (t - \tau)^3}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{4D \cdot (t - \tau)}\right] \quad (3.43)$$

Durch zeitliche Superposition erhält man aus (3.42) für eine zeitabhängige Randkonzentration  $c_0(t)$  mit der Anfangsbedingung  $c(x, 0) = 0$

$$c(x, t) = \int_0^t c_0(\tau) \cdot \psi(x, t - \tau) d\tau \quad (x, t \geq 0) \quad (3.44)$$

Für eine weitere Behandlung von (3.44) hilft ein Blick in die Abb. 11. Für die Randkonzentration  $c_0(t)$  muß allgemein gelten

$$\Delta x \cdot c_0(t) = \Delta x \cdot c_0(0) - \int_0^t j_w(\tau) d\tau \quad (3.45)$$

Damit kann eine einfache Massenbilanz erstellt werden:

$$\Delta x \cdot c_0(t) = \Delta x \cdot c_0(0) - \int_0^{\infty} c(x, t) dx \quad (3.46)$$

Das örtliche Integral über  $c(x,t)$  führt mit (3.44) bei Vertauschung der Integrationsreihenfolge zu dem Doppelintegral

$$\int_0^{\infty} c(x,t) dx = \int_0^t c_0(\tau) \cdot \left[ \int_0^{\infty} \psi(x, t-\tau) dx \right] d\tau \quad (3.47)$$

und mit (3.43) zu

$$\int_0^{\infty} c(x,t) dx = \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{4\pi D \cdot (t-\tau)}} \cdot I(t-\tau) d\tau \quad (3.48)$$

wobei

$$I(t-\tau) = \int_0^{\infty} x \cdot \exp\left[\frac{-x^2}{4D \cdot (t-\tau)}\right] dx \quad (3.49)$$

(3.49) kann mit der Substitution  $u=x^2$  integriert werden zu

$$I(t-\tau) = 2D \cdot (t-\tau) \quad (3.50)$$

Aus (3.48) wird dadurch

$$\int_0^{\infty} c(x,t) dx = \sqrt{D/\pi} \cdot \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.51)$$

Mit (3.51) schließlich geht die Massenbilanz in (3.46) über in

$$c_0(t) = c_0(0) - \frac{1}{\Delta x} \cdot \sqrt{D/\pi} \cdot \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.52)$$

Es ist nützlich, (3.52) bezüglich der Konzentration und der Zeit zu normieren. Setzt man

$$a(t) = \frac{c_0(t)}{c_0(0)}, \quad u = k \cdot t, \quad w = k \cdot \tau$$

mit

$$k = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{D}{(\Delta x)^2} \quad (3.53)$$

so ergibt sich die Integralgleichung

$$a(u) = 1 - \int_0^u \frac{a(w)}{\sqrt{u-w}} dw \quad (3.54)$$

Nimmt man an, daß im Integranden wegen der Singularität des Nenners  $(t-\tau)^{1/2}$  bei  $\tau=t$  Konzentrationen bei  $\tau=t$  dominieren, kann man in (3.52) unter dem Integral  $c_0(\tau)$  näherungsweise durch  $c_0(t)$  ersetzen und so nach Integration zu folgender Näherungslösung gelangen (Kurvenverlauf s.u. Abb. 12):

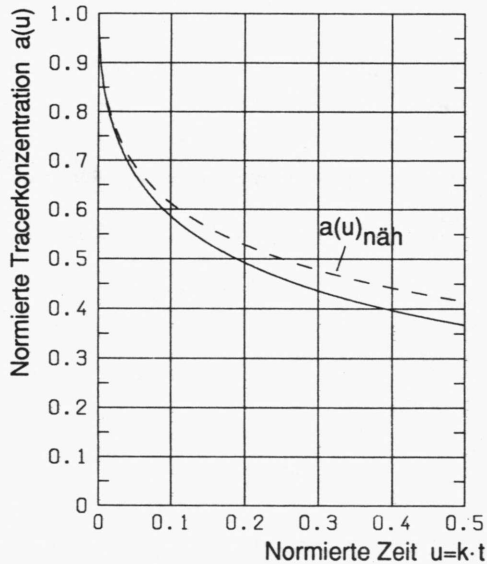
$$a(u)_{\text{näh}} = \frac{c_0(t)}{c_0(0)} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{u}} \quad (3.55a)$$

### 3.2.2.2. Numerische Lösung der Integralgleichung

Um die Näherung in (3.55a) auf ihre Berechtigung im Rahmen der zu erwartenden Meßgenauigkeit zu überprüfen, wird für die Integralgleichung (3.54) eine genaue Lösung angestrebt.

Ein einfacher numerischer Lösungsansatz berechnet ausgehend vom definitionsgemäßen Wert  $a(0)=1$  eine diskrete Anzahl  $m$  von Funktionswerten  $a(n \cdot \Delta u)$  für  $n=1,2,\dots,m$  durch Bildung der Trapezsumme für eine gewählte Schrittweite  $\Delta u$ . Eine hinreichend gute und schnelle Konvergenz der Funktionswerte erhält man, wenn man für jedes Intervall  $i$  in erster Näherung  $a(w)$  konstant als arithmetisches Mittel von  $a(i \cdot \Delta u)$  und  $a[(i-1) \cdot \Delta u]$  setzt,  $\int (u-w)^{-1/2} dw$  aber wegen der Singularität für  $w=u$  analytisch löst.

Der ausführliche Algorithmus und das FORTRAN77-Quellprogramm für diesen Ansatz finden sich im Anhangteil B (Abschnitt 7). Das Programm berechnet für eine einzugebende Schrittweite sowohl  $a(u)$  als auch  $a(u)_{\text{näh}}$ , gibt beide tabellarisch aus und zeichnet zugleich beide Kurvenverläufe (Abb. 12) durch Aufruf entsprechender Routinen des Grafikpakets WUEPLOTT.



**Abb. 12:** Verlauf der normierten Tracerkonzentration  $a$  in Abhängigkeit von der normierten Zeit  $u$  aus der numerischen Lösung im Vergleich zur Näherungslösung

An dieser Stelle sei auch erwähnt, daß mit Hilfe einer Laplace-Transformation auch eine geschlossene Lösung für (3.54) gefunden werden kann [47]. Dabei ergibt sich

$$a(u) = \exp(\pi u) \cdot \operatorname{erfc}(\sqrt{\pi u}) \quad (3.55b)$$



mit  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_x^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = 1 - \operatorname{erf}(x)$

Werte für  $\operatorname{erfc}(x)$  mit vier gültigen Kommastellen können den einschlägigen mathematischen Tafelwerken entnommen werden. Die geschlossene Lösung stimmt mit den numerisch errechneten Funktionswerten auf drei Kommastellen genau überein.

### 3.2.2.3. Berücksichtigung der Randdiffusion [47]

Die Auswertung von ersten Diffusionsmessungen (zur experimentellen Durchführung s.u. Abschnitt 4.3.) geschieht folgendermaßen: Man mißt zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  das Tracerkonzentrationsverhältnis  $a$ , gelangt über die Lösung der Integralgleichung (3.54) bzw. die Näherungslösung (3.55a) zum entsprechenden Wert der normierten Zeit  $u$  und kann schließlich über (3.53) -  $\Delta x$  ist als experimenteller Parameter bekannt - einen Diffusionskoeffizienten berechnen. Es zeigt sich im Widerspruch zu den Modellannah-

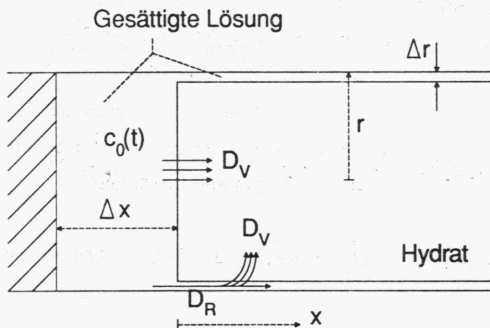


Abb. 13: Reale Diffusionsverhältnisse bei der dynamischen Tracerdiffusion

men eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Radius  $r$  des Diffusionsgefäßes. Diese läßt sich mit einer Spaltdiffusion zwischen Gefäßwand und Hydratblock und einer dadurch bedingten zusätzlichen Querdiffusion in das Hydrat erklären (Abb. 13).

Für die zeitliche Änderung der Tracerkonzentration  $c_R$  im Randspalt muß bei Verwendung eines Randkoeffizienten  $D_R$  und eines Volumenkoeffizienten  $D_V$  gelten

$$\frac{\partial c_R}{\partial t} = D_R \cdot \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - \sqrt{D_V/\pi} \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{c_R(x, \tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \quad (3.56)$$

wobei der zweite Summand auf der rechten Seite die Querdiffusion in das Hydrat unter Berücksichtigung von (3.52) zum Ausdruck bringt. Dabei ist angenommen, daß die Konzentration im Spalt räumlich nur von  $x$  abhängt und der Teilchentransport in das Hydrat hinein als ebene Diffusion aufgefaßt werden kann. Zudem ist vorausgesetzt, daß die Querdiffusion und die Diffusion über die Stirnseite nicht miteinander interferieren.

Nimmt man für  $c_R(x, t)$  in erster Näherung Quasistationarität an ( $\partial c_R / \partial t \approx 0$ ), womit das Speichervermögen des Spaltes vernachlässigt wird, und nimmt man wie schon bei der Ableitung von (3.55a) weiter an, daß im Integranden wegen des Nenners  $(t-\tau)^{1/2}$  Konzentrationen bei  $\tau=t$  dominieren, so ergibt sich aus (3.56)

$$\begin{aligned} D_R \cdot \frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} &= \sqrt{D_V/\pi} \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[ c_R(x, t) \cdot \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} d\tau \right] = \\ &= \sqrt{D_V/\pi} \cdot \frac{1}{\Delta r} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot c_R(x, t) \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\text{Mit } \omega^2 = \sqrt{D_V/\pi} \cdot \frac{1}{\Delta r \cdot \sqrt{t} \cdot D_R} \quad (3.58)$$

erhält man also die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} - \omega^2 \cdot c_R = 0 \quad (3.59)$$

Für die Lösung von (3.59) macht man den Ansatz

$$c_R(x, t) = A \cdot e^{\lambda x} \quad (3.60)$$

wobei A und  $\lambda$  von der Zeit abhängen können. Die vollständige Lösung lautet dann

$$c_R(x, t) = A_1 \cdot e^{\omega x} + A_2 \cdot e^{-\omega x} \quad (3.61)$$

Da  $\omega$  größer als Null ist und  $c_R$  bei sehr großem  $x$  Null werden muß, gilt  $A_1 = 0$ . Die Integrationskonstante  $A_2$  ergibt sich unter Beachtung von  $c_R(0, t) = c_0(t)$ , wodurch man erhält

$$c_R(x, t) = c_0(t) \cdot e^{-\omega x} \quad (3.62)$$

Damit ergibt sich für den Einstrom  $J_R$  in den Spalt

$$J(0, t) = J_R = 2\pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot \left( -D_R \cdot \frac{\partial c_R}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 2\pi \cdot r \cdot \Delta r \cdot c_0 \cdot D_R \cdot \omega \quad (3.63)$$

wobei  $c_0 = c_0(t)$  und  $\omega = \omega(t)$ . Mit der Gesamtmenge  $M(t)$

$$M(t) = \frac{1}{\pi \cdot r^2} \cdot \int_0^t J(0, \tau) d\tau \quad (3.64)$$

die pro Stirnflächeneinheit bis zur Zeit  $t$  in den Spalt eingeströmt ist, resultiert damit anstelle von (3.52) für  $c_0(t)$

$$\begin{aligned}
 c_0(t) &= c_0(0) - \frac{1}{\Delta x} \cdot [\sqrt{D_V/\pi} \cdot \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau + M(t)] = \\
 &= c_0(0) - \frac{1}{\Delta x} \cdot [\sqrt{D_V/\pi} \cdot \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau + \frac{2}{r} \cdot \Delta x \cdot D_R \cdot \int_0^t c_0(\tau) \cdot \omega(\tau) d\tau]
 \end{aligned} \quad (3.65)$$

und unter Berücksichtigung von (3.58)

$$c_0(t) = c_0(0) - \frac{1}{\Delta x} \cdot \sqrt{D_V/\pi} \cdot \left[ \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau + \frac{2}{r} \cdot \left( \frac{\sqrt{\pi} \cdot \Delta x \cdot D_R}{\sqrt{D_V}} \right)^{1/2} \cdot \int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau \right] \quad (3.66)$$

Diese neue Integralgleichung kann auf die Form der einfachen Integralgleichung (3.52) gebracht werden. D wird aber dadurch zu einem zeitabhängigen apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$ , für den gilt

$$\sqrt{D_{app}} = \sqrt{D_V} \cdot \left[ 1 + \frac{2}{r} \cdot \left( \frac{\sqrt{\pi} \cdot \Delta x \cdot D_R}{\sqrt{D_V}} \right)^{1/2} \cdot I \right] \quad (3.67)$$

mit

$$I = \frac{\int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{\tau}} d\tau}{\int_0^t \frac{c_0(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau} \approx \frac{c_0(0) \cdot \int_0^t \frac{1}{\sqrt{\tau}} d\tau}{c_0(t) \cdot \int_0^t \frac{1}{\sqrt{t-\tau}} d\tau} = \frac{1}{a(t)} \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt[4]{t} \quad (3.68)$$

Das Integral im Nenner von I ist identisch mit dem Integral der ersten, einfachen Integralgleichung (3.52), so daß mit der gleichen Begründung wie bei der Aufstellung der Näherungslösung (3.55a) im mittleren Ausdruck von (3.68)  $c_0(\tau)$  durch  $c_0(t)$  ersetzt worden ist. Im Integranden des Zählers dagegen dominieren wegen der Singularität bei  $\tau=0$  Konzentrationen bei  $\tau=0$ . Deshalb ersetzt man hier  $c_0(\tau)$  näherungsweise durch  $c_0(0)$ . Damit erhält man schließlich für (3.67)

$$\sqrt{D_{app}} = \sqrt{D_V} + 2 \cdot (\sqrt{D_V} \cdot D_R \cdot \sqrt{\pi} \cdot \Delta r)^{1/2} \cdot \sqrt[4]{t} \cdot \frac{2}{3a(t)} \cdot \frac{1}{r} \quad (3.69)$$

Trägt man also für eine bestimmte Diffusionszeit  $t$  die Größe  $\sqrt{D_{app}}$  gegen  $1/(r \cdot a)$  auf, so sollte sich unter der Voraussetzung konstanter Spaltbreite  $\Delta r$  annähernd eine Gerade mit dem  $y$ -Achsenabschnitt  $\sqrt{D_V}$  ergeben.

Im Prinzip gilt das auch für eine Auftragung gegen  $\sqrt[4]{t}/a(t)$  bei konstantem  $r$ . Die Diffusionszeit  $t$  darf aber weder sehr klein noch sehr groß gewählt werden. Bei kleinen Zeiten ist die zeitliche Änderung der Konzentration relativ stark, so daß die verwendeten Näherungen der Form  $c(\tau) \approx c(t)$  nicht mehr zulässig sein dürften, bei großen Zeiten wiederum wird relativ schnell die Voraussetzung einer unendlich ausgedehnten Diffusionsstrecke im Spalt verletzt. Mit Gl. (3.38) kann eine grobe Abschätzung der maximalen Versuchsdauer erfolgen, wenn man die Querdiffusion einmal außer Betracht läßt. Nimmt man an, daß die Voraussetzung eines "unendlich ausgedehnten Diffusionsbereiches" noch erfüllt ist, wenn  $c(x,t)/c_0$  am Ende der Diffusionsstrecke höchstens den Wert 0,1 erreicht hat ( $c_0$  soll dabei näherungsweise als konstant betrachtet werden), so ergibt sich das Argument  $x/(2 \cdot \sqrt{D_R t})$  der erf-Funktion zu 1,17. Setzt man dann für  $D_R$  ca.  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und für  $x$  die experimentelle Höhe der Hydratschicht von ca. 5cm ein (s.u. Experimentelles, Abschnitt 4.3.1.), so erhält man eine maximale Diffusionszeit von ca. 127h. Wenn man jetzt noch berücksichtigt, daß durch die vorhandene Querdiffusion das Konzentrationsprofil  $c(x,t)$  im Spalt noch vermindert wird, so dürfte man also für die Untersuchung der Radiusabhängigkeit von  $\sqrt{D_{app}}$  mit einer experimentellen Diffusionszeit von knapp 100h in einem optimalen Bereich liegen.

Auf eine Auswertung von (3.69) in Abhängigkeit von der Diffusionszeit  $t$  wird auch noch deshalb verzichtet, weil die vierte Wurzel eine starke Stauchung der Meßwerte bewirkt, so daß ein Ausgleich der Meßwertschwankungen erschwert wird.

Bei der Ableitung der Integralgleichung (3.54) aus (3.52) ist  $k$  und damit auch  $D$  als zeitunabhängig vorausgesetzt worden. Daher verbietet es sich aus Konsistenzgründen, zum Zweck der experimentellen Bestimmung von  $D_{app}$  auf die Lösung dieser Integralgleichung zurückzugreifen. Die Näherung (3.55a) kann dagegen ohne weiteres eingesetzt werden, da sie aus (3.53) auch bei zeitvariablem  $D$  gewonnen werden kann.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Verwendete Substanzen

Bezüglich der Komponenten des  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems wurden bei allen Experimenten handelsübliche Präparate verwendet (Tab. 3).

Substanz	Herkunft	Reinheitsgrad	Gehalt (%)
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Merck	reinst	99
		p. a.	>99
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Merck	reinst	>99
		p. a.	>99
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Merck	reinst	99-103

Tab. 3: Verwendete Präparate im System  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$

### 4.2. Thermoanalytische Methoden

#### 4.2.1. Differential scanning calorimetry (DSC)

Ein Teil der thermoanalytischen Messungen zur Charakterisierung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Systems wurde mit einem Doppelproben-DSC-Gerät mit angeschlossenem Kryostaten der Firma DuPont durchgeführt.

Die Einwaage, jeweils zwischen 10 und 20 mg, erfolgt in Tiegel aus Stahl, die mit einem Gummiring zur Sicherung gegen Wasserverluste abgedichtet werden können.

Alle Messungen erfolgten nach dem gleichen Programm:

- (1) Äquilibrieren bei 20°C
- (2) Aufheizen bis 45°C mit 0,8°C/min.
- (3) Abkühlen bis -30°C mit 0,8°C/min.
- (4) Erneutes Aufheizen bis 45°C
- (5) Springen nach 20°C

Der Wärmefluß in Abhängigkeit von der Temperatur wird in bestimmten zeitlichen Abständen automatisch registriert und gespeichert und kann nach Ende des Meßprogramms ausgeplottet werden.

#### 4.2.2. Differentialthermoanalyse (DTA)

Der Großteil der thermoanalytischen Messungen konnte mit der DTA-Methode erfolgen, da in keinem Fall absolute Wärmen, sondern nur relative Peakänderungen ein und derselben Phasenumwandlung über zwei oder mehr Temperaturzyklen bestimmt werden sollten. Unter diesen Bedingungen kann die Temperaturabhängigkeit des Wärmeübergangsfaktors vernachlässigt und die Fläche unter dem  $\Delta T$ -Peak direkt als relatives Maß für die Umwandlungswärme genommen werden.

##### 4.2.2.1. Beschreibung von Meßgerät und Meßaufbau

Für DTA-Messungen stand die Tieftemperatur-DTA-Apparatur 404 T der Firma NETZSCH, Selb zur Verfügung, deren Aufbau sich in drei Teilgeräte gliedern läßt (Abb. 14):



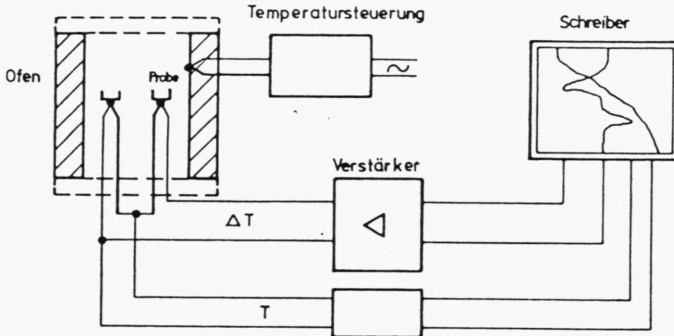


Abb. 14: DTA-Meßanordnung (schematisch) [49]

- (1) Der Meßteil besteht aus einem Gestell mit Ofen und Meßkopf, das mit einem verschraubbaren, verchromten Schutzrohr vakuumdicht abgeschlossen werden kann. Das Schutzrohr kann in ein Dewargefäß mit einem Kühlmittel geschoben werden, wodurch auch Messungen unterhalb Zimmertemperatur möglich sind.

Der Meßkopf ist ein kalorimetrischer Meßkopf nach Schwiete, bei dem die Thermoelementperlen nicht direkt in die Substanz tauchen, sondern in den Becherbohrungen völlig getrennt von den Substanzen untergebracht sind. Man mißt also nicht direkt die Temperatur der Probe selbst, sondern die des Bechers. Dies hat den großen Vorteil, das das  $\Delta T$ -Signal unabhängig von der Beschaffenheit der Probe (Packungsdichte, Teilchengröße etc.) ist.

Durch eine exakt symmetrische Viereranordnung, bei der sich jeweils ein Proben- und ein Inertbecher (Referenzbecher) diagonal gegenüberstehen (in Abb. 14 sind der Einfachheit halber nur zwei Becher gezeichnet), können gleichzeitig zwei Proben gemessen werden. Die Fe-Konst-Thermoelemente (Meßbereich:  $-180$  bis  $420^{\circ}\text{C}$ ) registrieren jeweils die Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Inertbecher. Das Thermoelement eines der

beiden Inertbecher liefert gleichzeitig das Signal für eine Temperaturaufzeichnung. Ein zusätzliches fünftes Thermoelement, das frei in den Heizraum ragt, fungiert als Regelthermoelement für die Ofentemperatur [49].

- (2) Der Regelteil besteht aus einem Temperatur-Steuergerät mit elektronischem PI-Regler und Verstärkereinheit für die eingehenden Thermospannungen. Die Solltemperatur wird durch ein Aufheizprogramm vorgegeben und mit der tatsächlich durch das Regelthermoelement gemessenen Temperatur verglichen.
- (3) Als Registriereinrichtung dient ein nach dem Poggendorfschen Potentiometerverfahren arbeitender Kompensations-Punktendrucker Typ KBK (Firma JOENS, Düsseldorf), der als Mehrfarbendrucker für sechs Meßstellen ausgeführt ist.

Die zylindrischen Probenbecher aus rostfreiem Stahl besitzen einen verschraubbaren Deckel und können mit einem passenden Silikon-scheibchen gasdicht verschlossen werden.

Die Proben wurden auf 0,1mg genau eingewogen, der Inertbecher blieb entweder leer oder nahm eine entsprechende Menge wasserfreies  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf. Mit dem Becherpaar, auf dessen Inertseite die Temperaturmessung erfolgt, konnte mit Hilfe des theoretischen Schmelzpunktes von Glaubersalz zugleich eine Eichung der Temperaturkurve vorgenommen werden. Bei den verwendeten Fe-Konst-Thermoelementen entspricht dabei eine Thermospannung von 30,85mV einer Temperaturdifferenz von 600°C.

Als Kühlmittel diente bei allen Messungen eine Aceton- oder Isopropanol-Trockeneis-Mischung. In Vorversuchen konnte eine optimale Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 0,8°C/min. ermittelt werden. Für höhere Aufheizgeschwindigkeiten ist der Wärmeübergang in der Apparatur zu gering. Die Temperaturdifferenz beim Phasenübergang der Probe wird so groß, daß man das System zu weit über den Schmelzpunkt aufheizen muß, wenn der Peak vollständig in der gut definierten, konstanten Aufheizphase liegen soll.

#### 4.2.2.2. Meßprinzip und Versuchsdurchführung

Abb. 15 zeigt in schematischen Schritten das Prinzip der quasi-stationären Bestimmung des effektiven  $H_2O$ -Diffusionskoeffizienten in stratifiziertem Glaubersalz.

Ausgehend vom Einphasensystem Glaubersalz (1) dient der erste Schmelzvorgang mit anschließender Kristallisation zur Erzeugung des geschichteten Systems (3). Die zu den Hydratschichtdicken  $y_0$  bzw.  $y(t)$  proportionalen Schmelzpeaks erhält man aus einem unmittelbar sich anschließenden zweiten Schmelzvorgang bzw. einem dritten nach der experimentellen Entladezeit  $t$ .

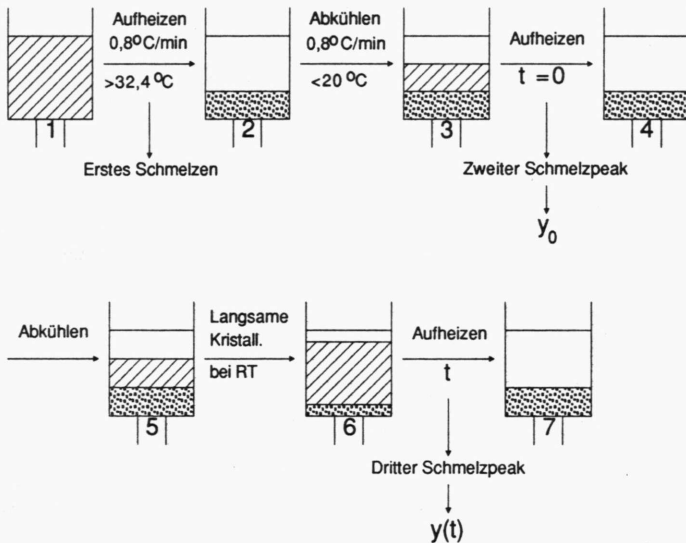


Abb. 15: Quasistationäres DTA-Experiment zur Bestimmung des effektiven  $H_2O$ -Diffusionskoeffizienten

Strenggenommen gehört zu  $y_0$  nicht der zweite Schmelzpeak, sondern der darauffolgende Kristallisationspeak (5), da ein beim Schmelzen eventuell entstehender kinetischer Bodenkörper eine geringfügige Untersättigung der Lösung und damit eine Verminderung der anschließend wieder kristallisierenden Hydratmenge verursachen kann (s.o. Abb. 5, S. 13). Die Kristallisation erfolgt aber im DTA-Experiment trotz Borax mit bis zu  $18^\circ\text{C}$  Unterkühlung. Der Kristallisationspeak könnte also nur nach genauer Eichung der Apparatur mit geeigneten Proben bekannter Umwandlungstemperatur und -wärme mit dem dritten Schmelzpeak verglichen werden, da der Wärmeübergang wegen temperaturabhängiger Effekte beim Wärmetransport zwischen Ofenmedium und Becher im allgemeinen nur in einem kleinen Temperaturbereich als konstant angesehen werden kann. Die Zuordnung der Anfangsschichtdicke  $y_0$  des Hydrats zum zweiten Schmelzpeak erscheint in erster Näherung auch deshalb vertretbar, weil man davon ausgehen kann, daß sich das thermodynamische Sättigungsgleichgewicht bei der anschließenden, relativ lang dauernden Abkühlphase bis zur erneuten Kristallisation zumindest teilweise wieder einstellen kann.

#### 4.2.2.3. Auswertung

Inputparameter für die Berechnung von  $D$  mit Gl. (3.33) sind die Höhe  $h$  des geschichteten Systems im Probenbecher, das relative Flächenverhältnis  $y(t)/y_0$  der Hydratpeaks, die Entlade- bzw. Diffusionszeit  $t$  und die Entladetemperatur  $T$ , die bei allen Experimenten im Bereich von  $20^\circ\text{C}$  liegt. Die Berechnung von  $D$  ist dagegen unabhängig von der Anfangsschichtdicke  $x_0$  des Bodenkörpers und damit definitionsgemäß auch unabhängig von  $T_K$  (s.o. S. 35).

Mit Kenntnis des Becherdurchmessers kann  $h$  aus der experimentellen Einwaage und der theoretischen Dichte von Glaubersalz berechnet werden, wobei die geringe Volumenänderung beim Schmelzen vernachlässigt wird.

Die Peaks wurden mit einem Planimeter der Firma Ott integriert. In Abb. 16 ist das Vorgehen für einen typischen AT-Verlauf skizziert. In einem stratifizierten System zeigt das Hydrat keinen scharfen Schmelzpeak, sondern einen allmählichen Anstieg der Basislinie der Temperaturdifferenzkurve, der durch die positive Lösungsenthalpie verursacht wird. Um die dadurch bedingte Unsicherheit bei der Flächenfestlegung zu vermeiden, wurde bei den meisten Experimenten die vorausgehende Abkühlphase bis zur Kristallisation des Eutektikums ausgedehnt. Dadurch entsteht beim sich anschließenden Schmelzvorgang ein lokales Maximum der AT-Kurve zwischen den beiden Schmelzpeaks, das eine definierte Integration ermöglicht. Die durch die Punkte A, B, C, D, E festgelegte Fläche wird als proportional zur Dicke der Hydratschicht  $y$ , die den beobachteten Schmelzpeak verursacht hat, angenommen.

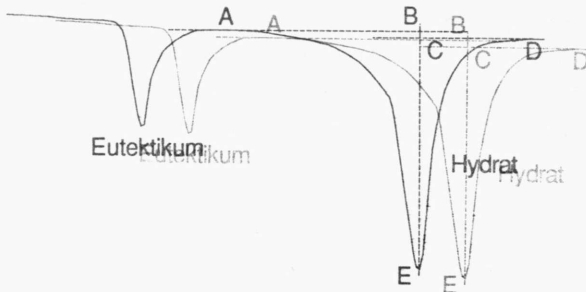


Abb. 16: Definition des Hydratpeaks für die planimetrische Auswertung

#### 4.3. Tracerdiffusion

Von den in Abschnitt 3.2.2. angesprochenen Markierungsmöglichkeiten für  $\text{H}_2\text{O}$  fiel die Entscheidung auf das radioaktive Tritium, da mit der Flüssigkeits-Szintillationsmessung (s.u. 4.3.3.) eine zuverlässige, mit geringem Aufwand verbundene Methode für die Verfolgung des Wasserflusses in die Hydratschicht zur Verfügung stand.

##### 4.3.1. Bereitung der Diffusionsansätze

Die  $^3\text{H}_2\text{O}$ -Diffusion wurde in Standversuchen mit Glasstandzylindern, die aus Glasrohren mit verschiedenen, gut definierten Innendurchmessern (1,0 bis 4,5 cm) gefertigt wurden, untersucht. Der Innendurchmesser der Glaszylinder konnte mit Mikrometerschrauben auf 0,01 mm genau bestimmt werden.

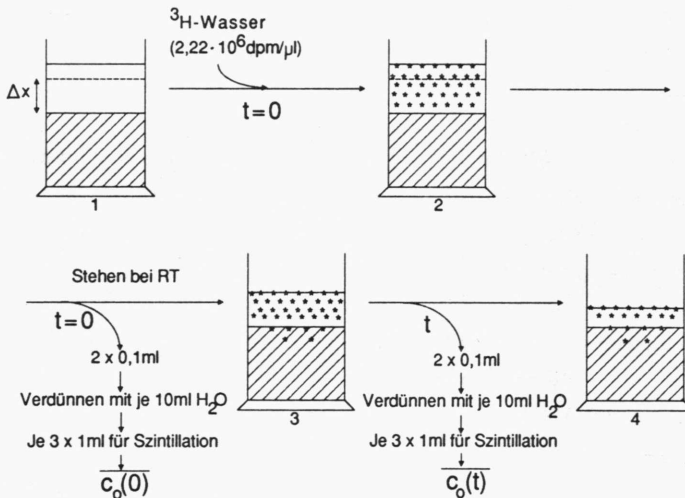
Um größere Lösungseinschlüsse bei der Kristallisation, die über das ganze Lösungsvolumen einsetzt, zu vermeiden, wurde der Hydratdiffusionszylinder, dessen Höhe bei allen Experimenten zwischen 4,0 und 5,5 cm (s.o. Überlegung S. 47) betrug, schichtweise durch Kristallisation aus einer warmen ( $>32,4^\circ\text{C}$ ), gesättigten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung beim Abkühlen unter die Umwandlungstemperatur aufgebaut. Dazu wurde jeweils eine kleine Portion warme Lösung auf die alte Hydratoberfläche pipettiert und nach Abkühlung auf Raumtemperatur die Restlösung mit einer dünnen Kanüle von der neu gebildeten Oberfläche vollständig abgesaugt.

Die genaue Einstellung der Höhe  $\Delta x$  der Lösungssäule über der endgültigen Hydratoberfläche erfolgte schließlich kurz vor dem Start des Diffusionsversuchs durch Pipettieren eines definierten Volumens gesättigter Lösung bei der Versuchstemperatur.

#### 4.3.2. Meßprinzip

Abb. 17 zeigt in schematischen Schritten das experimentelle Vorgehen bei der Verfolgung der Tracerkonzentrationsabnahme in der Lösung. Das verwendete T-Wasser ist ein Präparat der Firma NEN (DuPont) mit einer Aktivität von  $1 \mu\text{Ci}/\mu\text{l}$  ( $= 37000 \text{ Bq}$ ).

Zum Zeitpunkt  $t=0$  wurde eine kleine Menge T-Wasser, die je nach Höhe der Lösungssäule zwischen ca.  $0,5$  bis  $7 \mu\text{l}$  betrug, in die überstehende Lösung pipettiert und durch sofortiges, vorsichtiges Schwenken des Zylinders möglichst homogen darin verteilt. Für die spätere flüssigszintillatorische Bestimmung des Anfangswertes  $c_0(t=0)$  der Tracerkonzentration wurde dann sofort ein genau definiertes Lösungsvolumen entnommen. Nach der Diffusionszeit, während der der Ansatz bei Raumtemperatur von ca.  $20^\circ\text{C}$  stand, erfolgte eine analoge Entnahme für die Bestimmung von  $c_0(t)$ .



**Abb. 17:** Durchführungsprinzip eines dynamischen Tracerdiffusions-experiments in einem geschichteten  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System

#### 4.3.3. Flüssigszintillation

Das Konzentrationsverhältnis  $a(t) = c_o(t)/c_o(0)$  wurde durch Messung der  $^3\text{H}$ -Zählraten in dem Flüssigszintillationszählgerät Typ 3405 der Fa. Packard Instruments, Frankfurt unter folgenden experimentellen Bedingungen bestimmt:

Szintillations-Cocktail: *Quickszint 212* (Fa. Zinsser, Frankfurt),  
auf Xylolbasis mit nichtionischen Tensiden zur Erhöhung der Löslichkeit wässriger Proben

Quenchkorrektur: Externe Standardisierung

Energiediskriminator: 0 - 19 keV

Zähldauer: 3 bzw. 5 Minuten

Hohe Elektrolytkonzentrationen, wie sie in den zu messenden Proben enthalten sind, verursachen Ausfällungen im Szintillationscocktail, die die Messung der Zählrate z.B. durch Aktivitätseinschluß verfälschen können. Um den Pipettierfehler bei der Entnahme der Probe aus dem Diffusionsansatz dennoch gering zu halten, wurde zwischen Probeentnahme und Zählratenbestimmung ein Verdünnungsschritt eingeschaltet (s.o. Abb. 17). Parallele Probenentnahmen ermöglichten die Ausschaltung von extremen und die Mittelung von zufälligen Pipettierfehlern.

Durch die Probenentnahme nach der Diffusionszeit  $t$  erfolgt eine relativ große Änderung der Höhe der Lösungssäule  $\Delta x$ , die als wichtiger Auswertungsparameter während der Diffusion konstant sein muß. Deshalb konnte jeder Ansatz nur für ein einziges  $t$  ausgewertet werden.



#### 4.4. Mikroverkapselung mit Kunstharz

##### 4.4.1. Untersuchte Harze und Härter

Produkt	Typ	Herstel.	Verwendete Härter
Palatal P5	Ungesättigter Polyester	BASF	MEKP-NA-2 (Methylethylketonperoxid) od. CHP-NA-1 (Cyclohexanonperoxid)
Derakane 470-36	Vinylester (36% Styrol)	Dow	+ Beschleuniger C-101 (Co-octoat)
Derakane 411-C-50	Vinylester (50% Styrol)	Dow	
Araldit D	Epoxid	Ciba	HY 956 (Aliphatische Polyamine) HY 842 (Polyamonoamid)
Eurepox 721	Epoxid	Schering	Versamid 115 (Polyaminoamid) Versamid 140 (Polyaminoimidazolin)
RTV-E 563	Silikonkautschuk (Methylphenylpolysiloxane)	Wacker	T 40 (Kieselsäureester)

Tab. 4

Eine Aufstellung aller untersuchten kalthärtenden Gießharze für die Einbettung von Glaubersalzkristallen in Kunstharzblöcke zeigt Tab. 4.

Als mineralischer Füllstoff wurde Quarzmehl (Fa. Valentin Busch KG, Schnaittenbach) mit einer Partikelgröße kleiner 0,09mm beige-mischt. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften verbessert und die Wärmeleitfähigkeit der Gießkörper, ein wichtiger Faktor für den späteren Wärmeeintrag bzw. -austrag, erhöht. Außerdem ist die exotherme Reaktion während der Gelierphase und bei der Härtung abgeschwächt. Die Gießkörper unterliegen dadurch einem geringeren Schwund. Ein Nachteil der Füllstoffzugabe ist allerdings eine beträchtliche Viskositätserhöhung des Harzes, die die Gießfähigkeit herabsetzt.

#### 4.4.2. Bereitung der Gießkörper

Die Mikroverkapselung von Glaubersalz in kompakten Kunstharzblöcken erfolgte in folgenden Arbeitsschritten:

##### (1) Sieben:

Aus handelsüblichem Glaubersalz (s.o. Abschnitt 4.1.) wurden durch mehrmaliges, sorgfältiges Aussieben mit Mineralsieben unterschiedlicher Maschenweite Fraktionen von Glaubersalzkristallen im Größenbereich 0,7-1,0mm gewonnen. Der mit diesem Verfahren erreichbare, kleinstmögliche Größenunterschied in einer Fraktion beträgt 0,1mm.

##### (2) Keimbildung:

Als nicht optimal zu lösendes Problem erwies sich die Notwendigkeit, in jedem einzelnen Mikrospeichervolumen des Gießkörpers für eine ausreichende Keimbildung mit Borax zu sor-

gen. Idealerweise sollte der Glaubersalzkristall einen kleinen Boraxkern enthalten. Wegen der Isotypie der beiden Kristalle wäre ein epitaktisches Aufwachsen von Glaubersalz aus gesättigter Lösung auf Boraxkeimen auch denkbar. Ein solches Verfahren erwies sich aber in ersten Versuchen als undurchführbar, da die Kristalle wegen ihres bereits bei Raumtemperatur relativ hohen Wasserdampfdruckes nach Filtration nicht ohne Zersetzung von der anhaftenden Lösung befreit werden konnten. Deshalb wurden die gesiebten Glaubersalzkristalle einfach mit 3-7% Borax, der in einer Reibschale sehr fein zermahlen wurde, intensiv vermischt.

(3) *Einbettung:*

Flüssiges Harz, Härter (+Beschleuniger) und Quarzmehl wurden nach den Empfehlungen der Herstellerfirmen bei Raumtemperatur auf einem Magnetrührer unter Vermeidung von größeren Lufteinschlüssen vermischt. Die optimale Menge des Füllers Quarz wurde jeweils in Vorversuchen ermittelt (bis zu 50 Gew%). Die Endviskosität des gießbereiten Harzes muß einerseits so hoch sein, daß sich die eingeschlossenen Kristalle bis zur Aushärtung des Harzes nicht absetzen können, andererseits muß das Harz noch gießfähig bleiben.

Die Kristalle wurden mit einem Spatel vorsichtig und gleichmäßig in das Harz gerührt, und der Harz-Kristall-Brei in ein zylindrisches Glasröhrchen gegossen, das später in die Meßzelle einer Apparatur zur Messung von Temperaturzyklen (s.u. Abschnitt 4.5.) eingesetzt werden konnte.

Die Härtung erfolgte über Nacht bei 25 bis 28°C, also unter der Schmelztemperatur der Kristalle. Nach einer endgültigen Aushärtungszeit von einigen Tagen konnten von dem Gießling Temperatur-Zeit-Kurven aufgenommen werden.

#### 4.5. Messung von Temperaturzyklen

Die Temperatur-Zeit-Kurven der Glaubersalz-Kunstharz-Gießkörper wurden mit dem Meßaufbau, der in der Abb. 18 schematisch dargestellt ist, aufgezeichnet.

Im Gegensatz zur DTA wird hier die Temperatur direkt im Innern der Probe gemessen und aufgezeichnet. Ein Schmelzvorgang wird so durch ein Plateau der Temperaturkurve angezeigt. Eine solche einfache Methode erlaubt natürlich nur dann einen unmittelbaren Vergleich der Hydratschmelzplateaus, wenn man von einem vergleichbaren Wärmeübergang in den Proben ausgehen kann. Diese Voraussetzung sollte durch die exakt gleiche Zusammensetzung und die gleichen Härtingsbedingungen der zu vergleichenden Gießkörper weitgehend erfüllt sein.

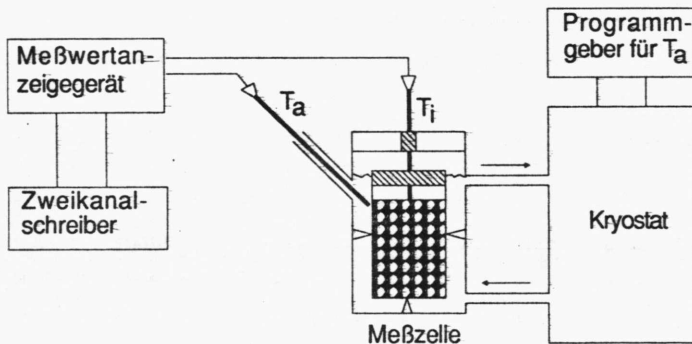


Abb. 18: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung von Temperaturzyklen

#### Geräte:

- (1) Temperaturfühler: Pt100-Widerstandsthermometer,  $\varnothing$  2,5mm, Länge 100mm

- (2) Meßwertanzeigegerät: Einbaugerät Technotherm 56, Fa. Testotherm KG mit Analogausgang, je einmal zur Kontrolle der Proben- und der Umgebungstemperatur
- (3) Zweikanal-xt-Schreiber der Fa. Linseis für die Aufzeichnung der T-t-Kurven
- (4) Kryostat RC6 mit Programmgeber PM 351 der Fa. Lauda für die Umgebungstemperatur (Heiz- bzw. Kühlrate:  $0,7^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ )

Die Meßzelle wurde von Herrmann [35] übernommen:

Thermostatisierbares Glasgefäß ( $\varnothing$  50mm, Höhe 160mm) mit zwei Durchführungen für Pt100-Widerstandsthermometer, Probenröhrchen ( $\varnothing$  20mm, Länge 100mm) herausnehmbar, Abdichtung von Probenröhrchen und Durchführungen mittels durchstochener Gummistopfen.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. DSC- und DTA-Voruntersuchungen

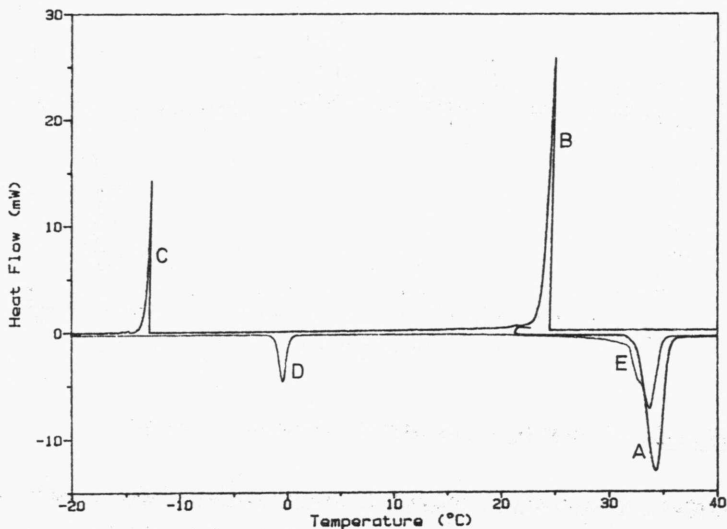
DTA- und vor allem DSC-Messungen werden häufig bei der Suche nach potentiellen Latentwärmespeichermaterialien eingesetzt, weil sie vielfältige Informationen über das Schmelz- bzw. Kristallisationsverhalten (z.B. Enthalpien, Unterkühlungsgrad, Thermische Degradation) liefern können. Am  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System wurden bereits von Cantor [11,50] DSC-Experimente durchgeführt. In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse eigener Messungen vorgestellt werden, da diese sich in einigen wesentlichen Aussagen nicht mit Cantor decken.

#### 5.1.1. Glaubersalz ohne bzw. mit Keimbildner

Abb. 19a zeigt den typischen Verlauf des Wärmeflusses im DSC-Experiment, wenn Glaubersalz mit Borax als Keimbildner einem Schmelz-Kristallisations-Schmelz-Zyklus unterworfen wird.

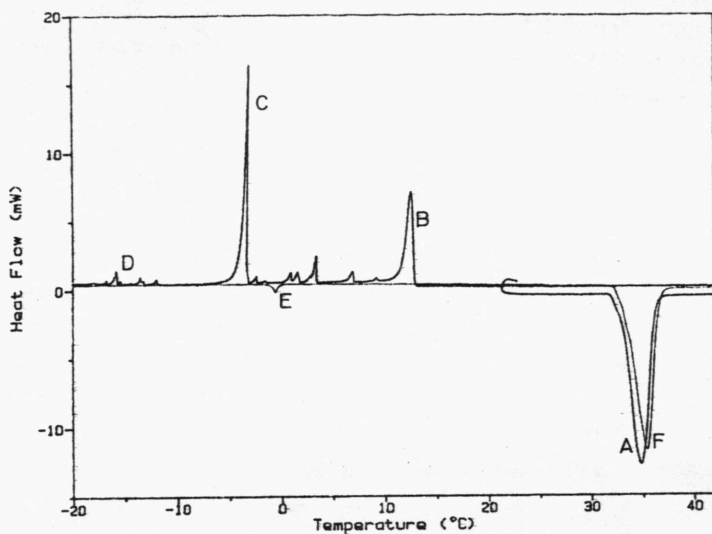
Ausgehend von Raumtemperatur zeigt ein deutlicher Peak bei ca.  $32^\circ\text{C}$  (A) den peritektischen Schmelzvorgang des Hydrats an. In der Abkühlphase erscheinen zwei spitze Peaks bei ca.  $+25$  bzw.  $-13^\circ\text{C}$ , deren Aussehen typisch für eine plötzlich einsetzende Kristallisation aus einer unterkühlten Flüssigkeit ist. Die Fläche unter dem Hydratpeak (B) beträgt wegen der unvollständigen Kristallisation nur etwa 50% des vorausgegangenen Schmelzpeaks. Eine trotz Boraxzusatz starke Unterkühlung von beinahe  $8^\circ\text{C}$  ist weitgehend auf die geringe Probenmenge, wie sie in DSC-Apparaturen eingesetzt wird, zurückzuführen. Der zweite Kristallisationspeak wird durch das ternäre Eutektikum Glaubersalz-Eis-Borax verursacht, das beim unmittelbar sich anschließenden zweiten Aufheizvorgang

bei ca.  $-1,5^{\circ}\text{C}$  zu schmelzen beginnt. Der beobachtbare, allmähliche Anstieg der Basislinie bereits bei ca.  $20^{\circ}\text{C}$ , der schließlich in einen deutlich verkleinerten Hydratschmelzpeak (E) mündet, ist auf die endotherme Lösung des Hydrats in der bei der Kristallisation verbliebenen Restlösung zurückzuführen.



**Abb. 19a:** DSC-Messung: Glaubersalz + 5 Gew% Borax  
(Einwaage: 11,0 mg)

Einen völlig anderen Verlauf des Wärmeflusses erhält man bei einem analogen Zyklus ohne Borax (Abb. 19b). Wegen der noch größeren Unterkühlung des Dekahydrats kann zuerst das metastabile Heptahydrat (s.o. Abschnitt 2.1.1.1., Phasendiagramm) kristallisieren (B), das bei fortschreitender Abkühlung erst dann, wenn es zu einer spontanen Kristallisation von Dekahydrat kommt, mit der Lösung ebenfalls zum stabilen Dekahydrat reagiert (C). Während



**Abb. 19b:** DSC-Messung: Glaubersalz (Einwaage: 11,9 mg)

Cantor bei seinen Messungen beim zweiten Aufheizvorgang aber das gleiche Verhalten wie bei der Probe mit Borax registriert haben will, beobachten wir einen nur sehr kleinen binären Eutektikums-peak Glaubersalz-Eis (E), und einen scharf von der Basislinie abgesetzten Hydratpeak (F), dessen Fläche im Rahmen der Meßgenauigkeit genauso groß ist wie beim ersten Schmelzen. Im Gegensatz zur Probe mit Borax muß also die Kristallisation zum Glaubersalz praktisch vollständig verlaufen sein. Die kleinen Eutektikums-peaks (D) legen denselben Schluß nahe. Der Grad der jeweils vorausgegangenen Kristallisation kann also leicht (dies gilt auch für die noch folgenden DTA-Messungen) sowohl an der Größe des Eutektikumsschmelzpeaks als auch am Verhalten der Basislinie vor dem Hydratschmelzpeak beurteilt werden.



Wiederholt man die Messung öfter, so kann es passieren, daß die Kristallisation von Heptahydrat ausbleibt. In einem solchen Fall beobachtet man genau wie bei der Probe mit Borax eine sehr unvollständige Kristallisation von Dekahydrat. Daß die kristallisationsfördernde Wirkung auf irgendeine, bis jetzt nicht genau verstandene Weise vom Heptahydrat ausgehen muß, darauf weisen auch die zahlreichen kleinen exothermen Peaks zwischen dem Heptahydrat- und dem Dekahydratpeak hin. Man kann spekulieren, daß Volumen- und/oder Konvektionseffekte während dieser Phase eine Mobilisierung des Bodenkörpers kurz vor der Dekahydratkristallisation bewirken können.

Unterwirft man eine Probe ohne Borax mehreren, unmittelbar aufeinanderfolgenden Zyklen, so wird die Kristallisation, obgleich viel langsamer als mit Borax, von Zyklus zu Zyklus allmählich doch schlechter, auch wenn bei jedem Zyklus zuerst Heptahydrat auskristallisiert. Offensichtlich verliert der postulierte Mobilisierungseffekt an Wirksamkeit, weil wenige bei der ersten Kristallisation verbliebene Bodenkörperkristalle zunehmend durch Ostwaldreifungsprozesse wachsen und zu einem festen Block reifen.

#### 5.1.2. Glaubersalz/Natriumsulfat-Systeme

Die thermoanalytische Untersuchung von Glaubersalz mit zusätzlichem wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kann erste Anhaltspunkte für die Lösung des gestellten Problems liefern, wie klein die Höhe einer Speicherzellenhöhe sein müßte, um in relativ kurzer Entladezeit eine vollständige Rekristallisation zu ermöglichen.

Geht man nämlich davon aus, daß in der lösungsgetränkten Bodenschicht die Diffusionsstrecken zwischen den kleinen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Kristallen ( $<300\mu\text{m}$ ) ausreichend klein sind, um während der Abkühlphase eine vollständige Umwandlung der Lösung zu Glaubersalz

zu ermöglichen, dann sollte der Rekrystallisationsgrad, d.h. das Verhältnis von geschmolzenem zu rekrystallisiertem Glaubersalz, in Mischungen mit zunehmendem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Anteil zunehmen.

Cantor konnte seinen Angaben zufolge bis zu 36 Gew% zusätzlichem Natriumsulfatanteil keinen derartigen Effekt feststellen. Er versuchte dies mit der Hypothese eines "encapsulating layer" aus  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  um die Anhydridkristalle herum zu erklären, der als Diffusionsbarriere für das Wasser wirkt. Aus der Beobachtung, daß eine vollständige Kristallisation im DSC-Experiment drei Tage benötigt, und mit einer angenommenen Dicke des layers von maximal 0,1mm schätzte er den Diffusionskoeffizienten, wie bereits im einleitenden Abschnitt 1.2. erwähnt, auf ca.  $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Er versuchte sogar, allerdings ohne Erfolg, diesen blockierenden Mantel im Experiment mit sehr kleinen Kühlraten und sehr großer Meßempfindlichkeit als getrennten Phasenübergang vor dem eigentlichen Hydratpeak nachzuweisen.

Unsere Messungen an Proben mit zusätzlichem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hinauf bis zu 65% zeigen dagegen, daß der Rekrystallisationsgrad sehr wohl mit größer werdendem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Anteil zunimmt. Abb. 20 zeigt die DTA-Kurven von reinem Glaubersalz (0%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und von vier verschiedenen Glaubersalz/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Zusammensetzungen. Dargestellt ist im linken Diagrammabschnitt jeweils die erste Kristallisation, im rechten Abschnitt jeweils der im Experiment unmittelbar folgende zweite Schmelzvorgang. Nicht die absolute Größe der endothermen Peaks ist interessant - die anteilige Glaubersalzeinwaage variierte zwischen 70 und 130 mg - sondern das Verhalten der Basislinie vor dem Peak: Bereits bei 28%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ist die Krümmung deutlich schwächer ausgeprägt als bei reinem Glaubersalz. Bei 65%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  schließlich ist der Verlauf vollkommen horizontal bis zum scharf einsetzenden Schmelzpeak. Das bedeutet, daß die vorausgegangene Kristallisation bezüglich des vorhandenen Wassers ohne bleibende Restlösung vollständig gewesen sein muß.

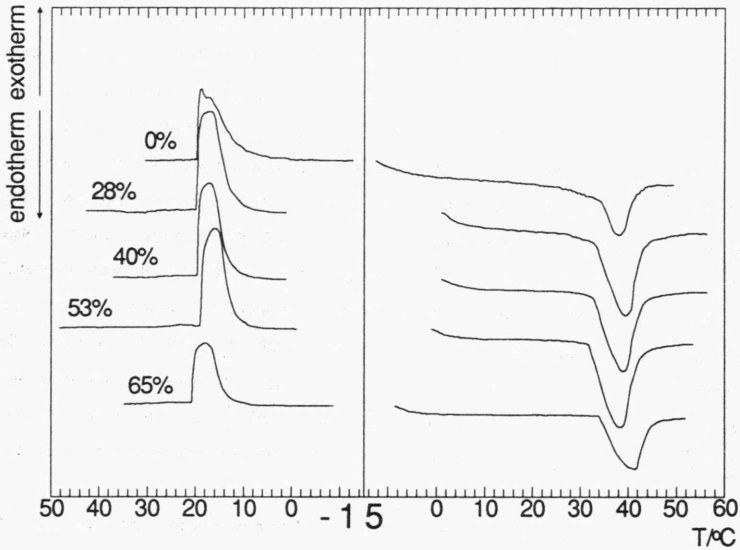
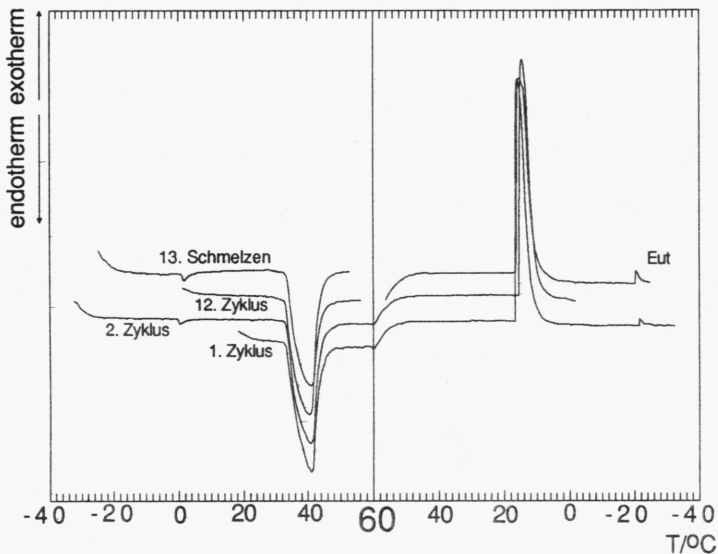


Abb. 20: DTA-Kurven von Glaubersalz/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Systemen mit unterschiedlichem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Anteil

(Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit:  $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Inertseite: leerer Becher; Meßbereich:  $0,5\text{mV}$ )

Daß dieses Kristallisationsverhalten auch über mehrere Zyklen weitgehend stabil bleibt, zeigt die Aufzeichnung des Experiments in Abb. 21. Die Probe mit 65 Gew%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde ohne Unterbrechung 13 mal hintereinander geschmolzen und wieder kristallisiert. Dargestellt sind die ersten und die letzten Zyklen, wobei zweimal bis zur Kristallisation des Eutektikums (Eut) abgekühlt wurde, um den Rekristallisationsgrad besser kontrollieren zu können. Die geringfügige Zunahme des Eutektikums bis zur zwölften Kristallisation dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein,

daß die Diffusion durch das Wachstum der Bodenkörperkristalle in geringem Maße bereits wieder begrenzend für die Hydratkristallisation wird. Die Bodenkörperkristalle schirmen zwar die Glaubersalzzellen gegeneinander ab, aber sie stehen natürlich auch im thermodynamischen Gleichgewicht mit der bei jedem Schmelzvorgang entstehenden Lösung, so daß durch Ostwald-Reifungsprozesse die anfänglich kleinen Diffusionsstrecken mit zunehmender Zyklenzahl immer größer werden können.



**Abb. 21:** DTA-Kurven von wiederholten Schmelz-Kristallisations-Zyklen mit Glaubersalz:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 35:65$  Gew%  
(Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit:  $0,8^\circ\text{C}/\text{min}$ ; Inertseite: leerer Becher; Meßbereich:  $0,2\text{mV}$ )

## 5.2. Quasistationäre Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im DTA-Experiment

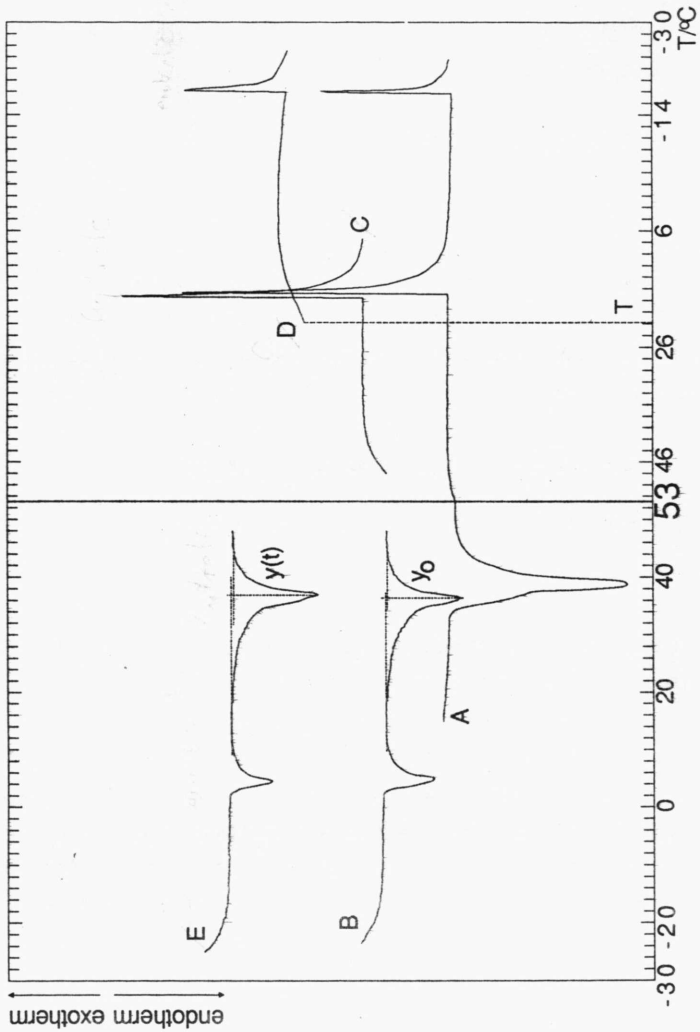
### 5.2.1. Temperaturdifferenzkurven

In den Abschnitten 4.2.2.2. und 4.2.2.3. wurde bereits ausführlich das experimentelle Vorgehen bei der Bestimmung eines quasistationären Diffusionskoeffizienten im DTA-Experiment beschrieben. Abb. 22 zeigt stellvertretend für alle durchgeführten, parallelen Bestimmungen den Verlauf der  $\Delta T$ -Kurven während eines konkreten Experiments mit folgenden Parametern:

Einwaage Glaubersalz (+3% Borax):	55,3 mg
Speicherzellenhöhe:	1,191 mm
Entladezeit:	18,5 h
Entladetemperatur:	21,8°C

Nach dem ersten Schmelz-Kristallisationszyklus bis zur Kristallisation des Eutektikums (Kurve A) schloß sich sofort der zweite Zyklus an (Kurve B), der nach der Kristallisation des Hydrats (C) gestoppt wurde. Nach 18,5h bei 21,8°C, währenddessen der langsame Kristallisationsprozess ablaufen konnte, wurde zuerst erneut bis zur Kristallisation des Eutektikums abgekühlt (Kurve D) und unmittelbar darauf das System ein letztesmal geschmolzen (Kurve E). Der Eutektikumspeak ist kleiner geworden, die Fläche unter dem Hydratpeak ( $y(t)$ ) dagegen deutlich vergrößert gegenüber  $y_0$ .

Das Flächenverhältnis  $y(t)/y_0$  konnte bestimmt werden zu 1,12. Mit Gl. (3.33) resultiert daraus für den Diffusionskoeffizienten  $D_{qs}$  ein Wert von  $2,94 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .



**Abb. 22:** DTA-Kurvenverlauf bei der quasistationären D-Bestimmung  
 (Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit:  $0,8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; Inert-  
 seite: leerer Becher; Meßbereich:  $0,5\text{mV}$ )

### 5.2.2. Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Speicherzellenhöhen und Entladezeiten

Um durch eine statistische Behandlung Informationen über den scheinbaren Fehler der Messung zu bekommen, wurde eine Serie von Messungen bei verschiedenen Speicherzellenhöhen  $h$  und Entladezeiten  $t$  durchgeführt (Tab. 5).  $D_{qs}$  wurde jeweils nur auf drei gültige Stellen genau berechnet, da auch die planimetrische Auswertung nicht genauer durchgeführt werden konnte.

Messung	$h/\text{cm}$	$t/h$	$T/^{\circ}\text{C}$	$y(t)/y_0$	$D_{qs}/(10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
1	0,191	18,5	21,8	1,12	2,94
2	0,299	602,0	18,5	1,46	1,18
3	0,248	113,5	18,0	1,21	1,80
4	0,248	187,5	19,3	1,20	0,98
5	0,376	90,75	19,5	1,07	1,52
6	0,527	160,0	20,0	1,14	3,42
7	0,304	96,75	17,3	1,30	4,82
8	0,113	20,75	18,8	1,44	4,59
9	0,318	114,0	22,0	1,20	2,25
10	0,481	669,0	18,0	1,25	1,39

Tab. 5: Einzelbestimmungen des Diffusionskoeffizienten im DTA-Experiment (Ausgangssystem: Hydrat)

Die Auswertung eines DTA-Experiments mit dem Diffusionsmodell setzt voraus, daß sich nach dem ersten Schmelzen des Hydrats im Probenbecher das gebildete wasserfreie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  möglichst schnell und vollständig zumindest bis zur anschließenden ersten Kristallisation abgesetzt hat. Um dies zu überprüfen, wurde bei einer

zweiten Meßreihe das Experiment nicht durch Schmelzen von Hydrat gestartet, sondern nach vorsichtigem Übersichten von vorgelegtem wasserfreien  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit einer entsprechenden Menge gesättigter Lösung oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur mit einer Abkühlphase (Tab. 6).

Messung	h/cm	t/h	T/°C	$y(t)/y_0$	$D_{qs}/(10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
1	0,302	602,0	17,0	1,30	0,77
2	0,251	113,5	18,3	1,17	1,45
3	0,251	187,5	19,2	1,20	1,01
4	0,378	90,75	20,3	1,13	2,82
5	0,246	115,5	19,0	1,15	1,16
6	0,472	115,5	19,0	1,10	2,79
7	0,190	17,0	22,0	1,15	3,95

Tab. 6: Einzelbestimmungen des Diffusionskoeffizienten im DTA-Experiment (Ausgangssystem:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + gesättigte Lösung)

Diese begrenzte Anzahl von Messungen zeigt bereits, daß die Streuung des Diffusionskoeffizienten bei beiden Meßreihen zwar relativ groß ist, daß sie aber annähernd im selben Bereich liegt. Es erscheint deshalb gerechtfertigt, beide Meßreihen zu einer Fehlerrechnung zusammenzufassen. Als Mittelwert aus allen quasi-stationären Messungen ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von  $2,3 \cdot 10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$  mit einer Standardabweichung von  $1,3 \cdot 10^{-8}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ .



### 5.3. Dynamische Messungen des Diffusionskoeffizienten

#### 5.3.1. Aktivitätsabnahme in der überstehenden Lösung

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2.3. (S. 47) diskutiert, kann  $D_v$  aus Gl. (3.69) gewonnen werden, indem  $D_{app}$  in Abhängigkeit vom Radius  $r$  des Diffusionsgefäßes bestimmt wird.

Tab. 7 beinhaltet die Ergebnisse einer Meßreihe für eine konstante Diffusionszeit  $t = 75\text{h}, 37\text{min}$ . Die Hydratschichten waren bei Beginn des Experiments ca. fünf Tage alt. Für sechs verschiedene Radien sind jeweils die genaue experimentelle Höhe  $\Delta x$  der überstehenden Lösungssäule, für zwei parallele Probenentnahmen die flüssigszintillatorisch gemessenen  $^3\text{H}_2\text{O}$ -Aktivitäten  $N_0$  bzw.  $N_t$  in der Lösung bei  $t=0$  bzw.  $t$  und die resultierende relative Tracerkonzentration  $a$  aus den Mittelwerten  $N_t$  und  $N_0$  aufgeführt. Mit einem Vergleichsansatz (V), in dem sich nur die Lösung ohne Diffusionsschicht befand, konnte gezeigt werden, daß die Aktivitätsabnahme im Rahmen der Meßgenauigkeit nur durch die Diffusionsprozesse und nicht durch irgendwie geartete Verluste, z.B. über die Atmosphäre oder über die Glaswandung, verursacht wird.

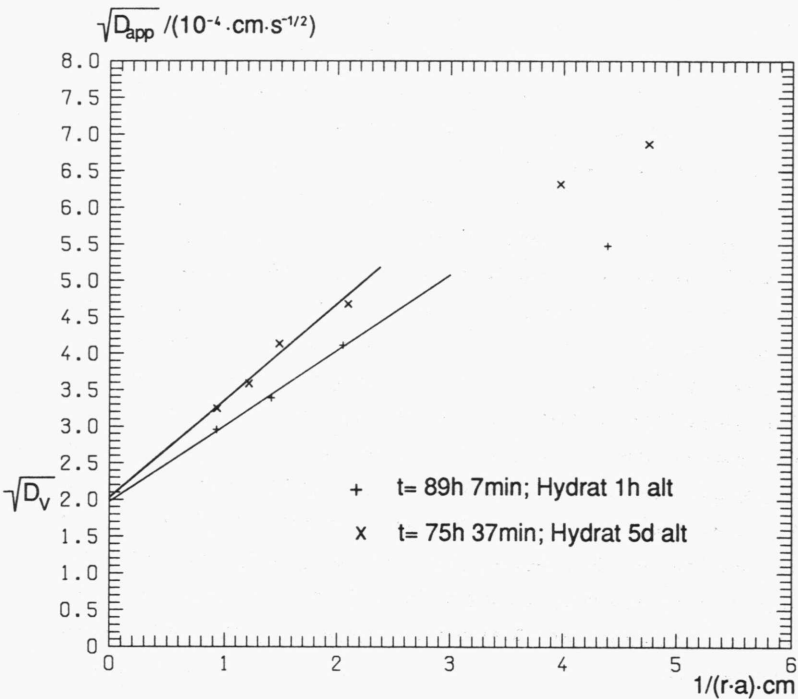
Aus  $a$  errechnet sich mit der Näherung (3.55a) die normierte Zeit  $u$  und mit (3.53)  $D_{app}$ . Erwartungsgemäß nimmt sowohl  $u$  als auch  $\sqrt{D_{app}}$  mit zunehmendem Radius ab.

	$(1/r) \cdot \text{cm}$	$\Delta x/\text{cm}$	$N_0/\text{dpm}$	$N_t/\text{dpm}$	$a=N_t/N_0$	$u$	$\sqrt{D_{\text{app}}} \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \sqrt{s}$
1	2,020	0,299	23700 23912	9987 10396	0,428	0,447	6,79
2	1,761	0,296	37822 37163	16527 16659	0,443	0,395	6,32
3	1,095	0,302	29521 29595	15582 15313	0,523	0,208	4,68
4	0,828	0,306	29743 29717	16598 16517	0,557	0,158	4,13
5	0,712	0,299	28580 28363	16562 16778	0,585	0,126	3,60
6	0,570	0,300	21494 21510	13121 13153	0,611	0,101	3,24
V	0,570	0,300	29188 29297	29299 29439	1,004	-	-

Tab. 7: Gemessene  $^3\text{H}_2\text{O}$ -Aktivitätsabnahmen in der überstehenden Lösung und daraus berechnete apparente Diffusionskoeffizienten (Diffusionszeit  $t = 75\text{h}, 37\text{min}$ )

### 5.3.2. Volumenkoeffizient $D_v$

Die Messung der Aktivitätsabnahme in Abhängigkeit von  $r$  wurde für verschiedene Diffusionszeiten  $t$  im Bereich zwischen 40 und 100h durchgeführt. Dabei wurde auch das Alter der Hydratschicht, also die Zeitdauer zwischen Herstellung der Diffusionsansätze und Start der Diffusion variiert.



**Abb. 23:** Abhängigkeit des apparenten Diffusionskoeffizienten vom Radius  $r$  des Diffusionszylinders bei der Tracerdiffusion

In Abb. 23 ist neben der im vorherigen Abschnitt vorgestellten Meßreihe (Symbol: x) für eine weitere Meßreihe (Symbol: +)  $\sqrt{D_{app}}$  gegen  $1/(r \cdot a)$  aufgetragen. Wegen der begrenzten Anzahl zur Verfügung stehender unterschiedlicher Zylinderdurchmesser konnten leider nur wenige Meßpunkte erhalten werden. Trotzdem lassen sich offensichtlich zwei Kurvenabschnitte unterscheiden. Zu größeren Radien hin, also im linken Bereich der x-Achse, läßt sich sehr gut eine Ausgleichsgerade nach Gl. (3.69) mit  $\sqrt{D_v}$  als y-Achsenabschnitt ziehen. Bei allen durchgeführten Meßreihen liegt der Wert zwischen ca.  $1,9 \cdot 10^{-4}$  und  $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1/2}$ . Für kleinere Radien (die Meßpunkte in diesem Bereich gehören zu  $r=0,5$  bzw.  $r=0,57 \text{ cm}$ ) scheinen die Kurven dagegen eine geringere Steigung anzunehmen, d.h. der meßbare apparente Diffusionskoeffizient ist kleiner als nach der Theorie zu erwarten ist.

Diese Abnahme könnte damit erklärt werden, daß es bei diesen kleinen Radien bei der Querdiffusion vom Randspalt in die Hydratschicht bereits zu einem Stau kommt, der in der Theorie nicht vorgesehen ist. Zur Beurteilung dieses Problems kann eine analoge Abschätzung der maximalen Diffusionszeit mit Gl. (3.38) wie bei der Randspaltdiffusion (s.o. S. 47) erfolgen. Nimmt man an, daß die Randschicht für die Querdiffusion nur dann als eben angenommen werden kann, wenn das Verhältnis  $c(x,t)/c_0$  bei  $x = 0,4r$  höchstens den Wert 0,1 erreicht, dann ergibt sich, wenn man  $D_v = 4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  aus der Auftragung einsetzt,  $t_{max}$  zu 51h für  $r=0,5 \text{ cm}$ , für  $r=1,0 \text{ cm}$  dagegen erhält man  $t_{max}=204 \text{ h}$ . Die experimentellen Diffusionszeiten liegen aber alle deutlich höher als 51h, so daß für die kleinen Radien tatsächlich ein Diffusionsstau zu erwarten ist.

#### 5.4. Interpretation der Ergebnisse der Diffusionsmessungen

Wie müssen nun die experimentellen Ergebnisse der Diffusionskoeffizientenbestimmung interpretiert werden und welchen Wert setzt man für  $D$  in Gl. (3.31) ein?

Sicherlich hat die schnelle Randdiffusion, die bei den dynamischen Tracerexperimenten zu der beobachteten, starken Querschnittsabhängigkeit des effektiv meßbaren Diffusionskoeffizienten führt, keinen wesentlichen Einfluß auf die letztlich interessierende langsame Kristallisation, die bei der quasistationären  $D$ -Bestimmung direkt über der Zeit verfolgt werden kann. Durch Kristallisation von Hydrat im Randspalt wird ja sofort die Diffusionsbarriere aufgebaut, das Wasser kann letztendlich nur durch das Hydratvolumen an den Bodenkörper gelangen.

Der unter quasistationären Bedingungen bestimmte Diffusionskoeffizient zeigt eine brauchbare Übereinstimmung mit dem dynamisch gemessenen Koeffizienten. Die beiden experimentellen Streubreiche

$$D_{qs} = (2,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_v = (4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

überschneiden sich fast.

Setzt man den Minimalwert von  $D_{qs}$  bzw. den Maximalwert von  $D_v$  in Gl. (3.31) ein, so ergeben sich folgende Speicherzellenhöhen für drei angenommene Entladezeiten  $t_e$  (in Tagen), die bei der aktiven Sonnenwärmenutzung für kurz- bzw. mittelfristige Speicher zur Überbrückung der Nacht bzw. von Schlechtwetterperioden relevant erscheinen (Tab. 8).

Soll also die langsame Kristallisation voll ausgenutzt werden, so ist nach den Aussagen unseres Modells eine gegenseitige Abkapselung von einzelnen Glaubersalzkristallen im mm-Größenbereich unumgänglich.

$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$t_e/d$	$h/\text{mm}$
$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,5	0,22
	3	0,53
	7	0,80
$4,4 \cdot 10^{-8}$	0,5	0,45
	3	1,10
	7	1,69

Tab. 8: Speicherzellenhöhe  $h$  nach Gl. (3.31) für verschiedene  
Entladezeiten  $t_e$  (Entladetemp.  $T=20^\circ\text{C}$ ;  $T_K=20^\circ\text{C}$ )

## 5.5. Mikroverkapselung von Glaubersalzkristallen

### 5.5.1. Auswahl der Verkapselungsmethode und des Kapselmaterials

Wie bereits im einleitenden Kapitel erwähnt, wurde versucht, Glaubersalzkristalle bestimmter, mittlerer Größe in Kunststoffen zu verkapseln, um erstens die Aussagen des mathematischen Modells unmittelbar überprüfen zu können, und um zweitens festzustellen, ob nicht auf diesem Wege eine wirtschaftlich und technisch befriedigende Lösung des "Glaubersalzproblems" möglich ist.

Von den in der Literatur beschriebenen und in Frage kommenden Verkapselungsmethoden schien eine Einbettung in kompakte Kunstharzblöcke am erfolgversprechendsten. Lane und Rossow [51] bzw. Best und McMillan [52] haben versucht, kongruent schmelzende Latentwärmespeichermaterialien, z.B.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in lösungsmittelfreie, quervernetzte Kunstharze, v.a. Epoxide, Polyester und Vinylester einzubetten. Ihr erklärtes Ziel war es, modulartige, kompakte Speichereinheiten und neue Speicherformen (z.B. für wärmedämmende Wände) zu entwickeln.



Die Experimente mit den Epoxiden und dem Silikonkautschuk wurden wegen unbefriedigender Ergebnisse nicht weiter verfolgt. Die Epoxide bereiteten Probleme bei der Aushärtung. Im Kontakt mit den Kristallen konnte mit den Aminhärttern überhaupt keine Härtung erzielt werden, die Härtung mit den Polyaminoamiden und dem Polyaminoimidazolin war auch nach mehreren Tagen noch unvollständig. Der Silikonkautschuk wiederum zeigte eine sehr geringe mechanische Festigkeit und bei den Temperatur-Zeit-Kurven konnten v.a. bei größeren Volumenanteilen Glaubersalz keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

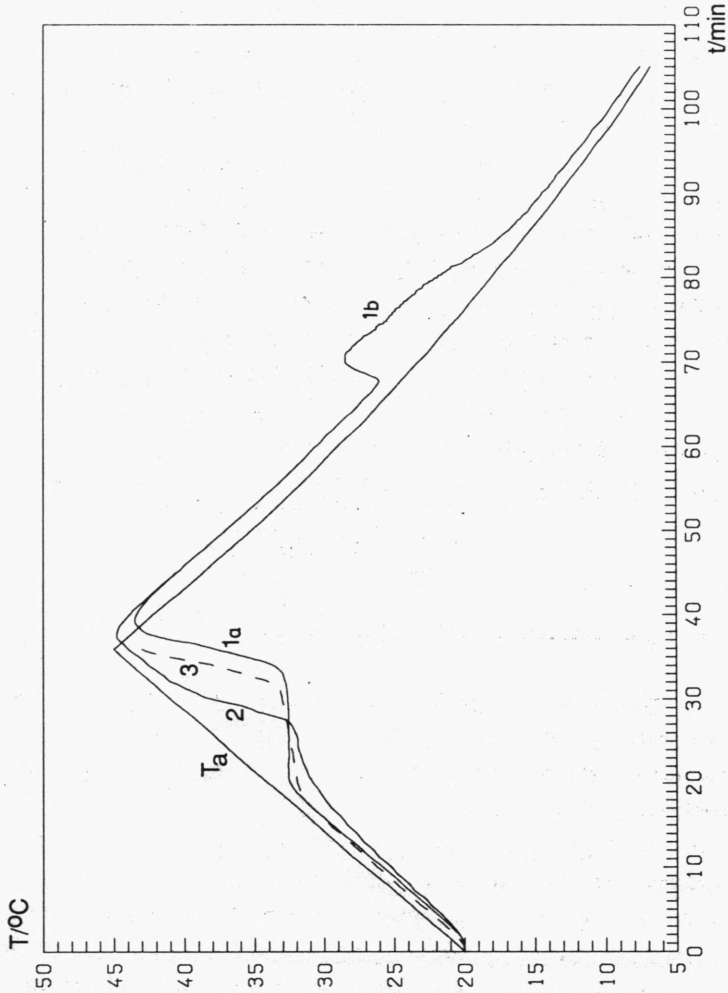
#### 5.5.2. Typischer Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven eines Gießkörpers

Mit dem in Abschnitt 4.5. beschriebenen einfachen Meßaufbau wurden die Temperatur-Zeit-Kurven der eingebetteten Glaubersalzkristalle aufgenommen. Abb. 25 zeigt den Kurvenverlauf für einen Gießkörper folgender Zusammensetzung:

50 Vol%: Glaubersalzkristalle,  $\varnothing$  0,71-0,8 mm (+7Gew% Borax)  
50 Vol%: Derakane 470-36: 65 Gew% (Härter: Cyclohexanonperoxid)  
Quarzmehl ( $<50\mu\text{m}$ ): 35 Gew%

$T_a$  ist die Umgebungstemperatur, die bei allen Zyklen denselben Verlauf besitzt. Das Experiment beginnt ausgehend von  $20^\circ\text{C}$  Umgebungstemperatur mit einem ersten Aufheizvorgang, in dessen Verlauf die eingebetteten Kristalle ein erstesmal geschmolzen werden (1a). Auffallend ist der trotz Kunststoffmatrix relativ gute Wärmeeintrag in die Probe, der sich in einem nur geringfügig verzögerten Temperaturanstieg gegenüber  $T_a$  äußert. Die Probe wird anschließend solange abgekühlt (1b), bis die Kristallisation aus





**Abb. 25:** Temperatur-Zeit-Kurven von Glaubersalzkrystallen ( $\varnothing$  0,71-0,8 mm), die in Vinylesterharz eingebettet wurden (Heizgeschwindigkeit:  $0,7^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ; Entladezeit  $t=55\text{h}$ )

der übersättigten Lösung abgeschlossen ist (ca. +5 bis 10°C). Der beobachtbare, leicht zittrige Kurvenverlauf während der Kristallisation ist eine gute Kontrolle für die vollständige Abkapselung der einzelnen Kristalle. In jeder Speicherzelle muß eine eigenständige Keimbildung stattfinden.

Nach erneuter Einstellung von 20°C Umgebungstemperatur wird sofort ein zweiter Zyklus (2) gestartet, dessen Abkühlphase analog zu (1b) verläuft. Der Anstieg der Temperatur verläuft flacher, der Übergang in das Schmelzplateau, das wegen wegen der unvollständigen Kristallisation nur mehr schwach ausgeprägt ist, erfolgt nicht scharf sondern allmählich. Nach der Entladezeit  $t$  bei 20°C, die im vorliegenden Experiment 55h betrug, wird erneut geschmolzen (3). Das resultierende Plateau ist durch die diffusionsbedingte Kristallisation deutlich vergrößert, wenn auch die Rekrystallisation zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig ist.

#### 5.5.3. Temperatur-Zeit-Kurven für verschiedene Entladezeiten

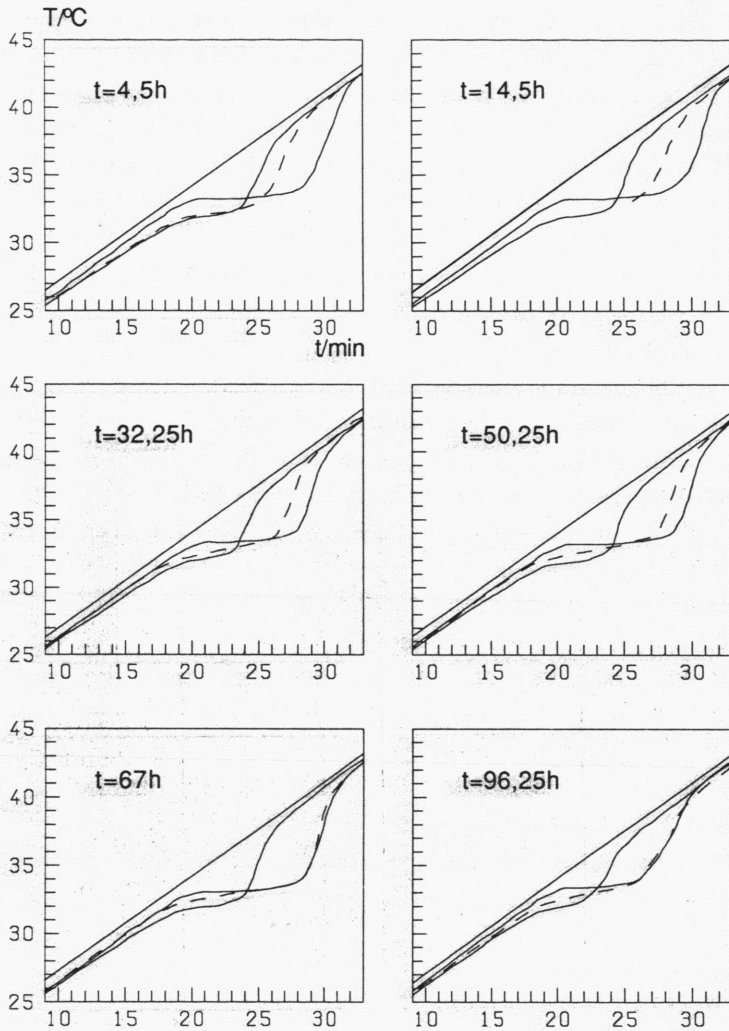
Die zeitliche Zunahme der Rekrystallisation von eingekapseltem Glaubersalz konnte durch Variation der Entladezeit, also der Zeitspanne zwischen der zweiten Kristallisation und dem dritten Schmelzen, verfolgt werden.

Um mit ziemlicher Sicherheit davon ausgehen zu können, daß die einzelnen Kristalle durch die Kunstharzmatrix auch wirklich voneinander isoliert sind, wurde der Volumenanteil des Glaubersalzes im Gießkörper auf 30 Vol% erniedrigt. Dadurch konnte der Quarzanteil im Harz auf 50 Gew% erhöht werden, ohne daß die Gießfähigkeit des Kristall-Harz-Breies verlorenging. Abb. 26 zeigt für sechs verschiedene Entladezeiten an sechs parallelen Gießkörpern den Verlauf der Temperatur-Zeit-Kurven im Bereich der Schmelzplateaus.

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Anstieg der Temperaturkurve (3) nach dem dritten Schmelzplateau mit zunehmender Entladezeit immer näher an den Verlauf der ersten Schmelzkurve (1) heranreicht. Abgesehen davon, daß das Plateau um ca.  $1^{\circ}\text{C}$  früher einsetzt als beim ersten Schmelzvorgang, decken sich schließlich bei  $t=67\text{h}$  beide Kurven praktisch. Daran ändert sich auch bei weiterer Erhöhung der Entladezeit nichts mehr. Das muß bedeuten, daß nach 67h, also nach knapp drei Tagen, die Rekristallisation zu Glaubersalz in den Speicherkapseln im Rahmen der Meßgenauigkeit abgeschlossen ist.

Setzt man für die Speicherzellenhöhe  $h$  den arithmetischen Mittelwert der verwendeten Kristallsiebfraktion  $0,71-0,8\text{mm}$  und für die Unterkühlungstemperatur  $T_K$  den Mittelwert des beobachteten Kristallisationsbereiches von  $13-25^{\circ}\text{C}$  ein, so ergibt sich mit Gl. (3.31) für die Zeitdauer  $t_g$  bis zur vollständigen Kristallisation ein Wert von 55 bis 66h, wenn man für  $D$  einen Wert von  $(2,5 - 3,0) \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  wählt (Dies entspricht dem oberen Schwankungsbereich der quasistationären  $D$ -Bestimmung).

Dieses Ergebnis bestätigt die Aussagen des Modells in eindrucksvoller Weise, insbesondere wenn man die begrenzte Meßgenauigkeit und die vielen Annahmen und groben Näherungen bei der Herleitung des Modells berücksichtigt, und es widerlegt eindeutig die Behauptung von Telkes [10], daß bei einer Speicherschichtdicke bzw. Speicherzellenhöhe von ca.  $6,5\text{mm}$  und einer Entladedauer von 14h die Phasentrennung vernachlässigt werden kann. Jetzt müssen auch die in Abschnitt 2.2.2. beschriebenen mehr oder weniger statischen Speicheransätze stark relativiert werden. Alle Kompartimentierungsversuche, ob die begrenzten Schichtdicken von Wolff, die Tablettierung von Chen oder die glaubersalzgefüllten Kugeln von Sözen können höchstens einen besseren Wärmetausch in Verbindung mit einer Wärmeträgerflüssigkeit bewirken, sie können aber mit ihrer Größenauslegung von  $0,5 - 2,5 \text{cm}$  das Stratifikationsproblem nicht lösen.



**Abb. 26:** Temperatur-Zeit-Kurven von vinylesterverkapselten Glaubersalzkrystallen ( $\emptyset$  0,71-0,8mm) in Abhängigkeit von der Entladezeitdauer  $t$  (Heizgeschwindigkeit:  $0,7^\circ\text{C}$ ; Entladetemp.  $T=22^\circ\text{C}$ ;) )

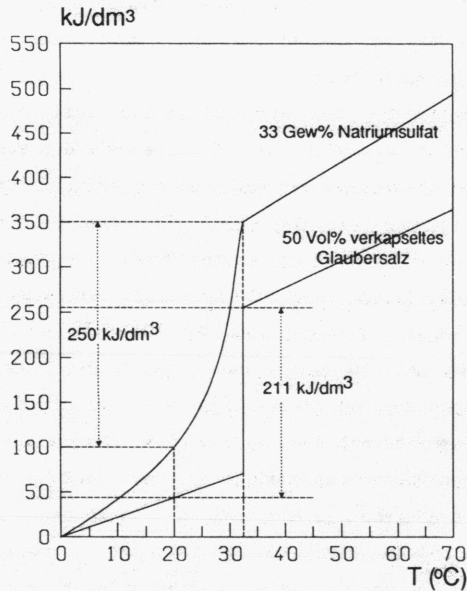
Das Ziel, in weiteren Experimenten den Glaubersalzanteil in der Kunstharzmatrix auf bis zu 70 Vol% zu erhöhen, wurde nicht erreicht. Bei 60 Vol% war der Kristall-Harz-Brei gerade noch verarbeitbar, wenn auf Quarzmehl als Füller vollständig verzichtet wurde. Die Temperatur-Zeit-Kurven deuteten aber darauf hin, daß die Matrix bei diesem Volumenanteil ihre Stabilität verliert und sich zusammenhängende, größere Glaubersalzinseln bilden können. Mit 70 Vol% Glaubersalz schließlich war es nicht mehr möglich, einen Gießkörper herzustellen.

Für eine Bewertung der mit der Verkapselungsstrategie erreichbaren Volumenkapazität vergleicht man am besten mit der von Furbo [7] errechneten theoretischen Volumenspeicherkapazität einer Glaubersalz/ $H_2O$ -Mischung (s.o. Kap. 2, S. 18, Abb. 7), die bis jetzt in Verbindung mit einer geeigneten Dynamikkomponente (zur Verhinderung eines dynamischen Bodenkörpers) als vielversprechendster Ansatz angesehen werden muß (Abb. 27).

Die Entladung eines Latentwärmespeichers kann in der Praxis nicht bei der Umwandlungstemperatur erfolgen, da immer ein mehr oder weniger großer Temperaturhub erforderlich ist. Setzt man für die Entladephase einen Temperaturbereich an, der von  $20^{\circ}C$  bis zur Umwandlungstemperatur von  $32,4^{\circ}C$  reicht, so können in einer  $Na_2SO_4$ -Lösung von 33% ca.  $250 \text{ kJ/dm}^3$  gespeichert werden, wenn man einmal absieht vom Volumen, das die Dynamikkomponente benötigt.

Für einen Speicher aus 50 Vol% Glaubersalz in Vinylester/Quarz errechnet sich dagegen unter Berücksichtigung aller Wärmekapazitäten für denselben Temperaturbereich eine theoretisch mögliche Speicherkapazität von nur ca.  $210 \text{ kJ/dm}^3$ . Diese Kapazität würde in der Praxis jedoch weiter vermindert. Um einen akzeptablen Wärmetausch zu ermöglichen müßte ein solcher Speicher nämlich als Hybridspeicher (s.o. Abschnitt 2.2.2.3, S. 23/24) ausgelegt werden, in dem ein nicht unbeträchtlicher Volumenanteil von der umströmenden Wärmeträgerflüssigkeit (z.B. Wasser/Glykol) eingenommen würde. Aber je enger das Temperaturintervall der Entlade-

phase eingeschränkt wird, desto stärker kommt die reine Phasenumwandlung des Kapselspeichers zum Tragen, so daß dieser bereits bei einer unteren Entladetemperatur von 25°C die größere Speicherkapazität besitzt.



**Abb. 27:** Vergleich der Volumenspeicherkapazitäten eines Glaubersalz-Kapselspeichers und eines Glaubersalz/ $\text{H}_2\text{O}$ -Speichers nach Furbo [7].

Mit: Phasenumwandlungswärme  $\Delta h_m = 80,9 \text{ kJmol}^{-1}$

Wärmekapazitäten ( $25^{\circ}\text{C}$ ): Glaubersalz  $575,6 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  130,8 "

Quarz 44,3 "

Vinylester  $\approx 1,5 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

## 6. Zusammenfassung

Bei einer statischen Auslegung eines inkongruent schmelzenden Latentwärmespeichers könnte die langsame Kristallisationsphase im stratifizierten Speichermaterial im Prinzip durch eine Verkleinerung der Speicherzelle beschleunigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde diese Strategie am Beispiel des Glaubersalzes mit Hilfe eines Diffusionsmodells auf eine theoretische Basis gestellt. Die Aussagen des Modells schließlich konnten mit Mikroverkapselungsexperimenten recht gut bestätigt werden.

Diskussionsgegenstand bildete ein ideal geschichtetes  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System mit einer Hydratschicht als Diffusionsbarriere für  $\text{H}_2\text{O}$ . Treibende Kraft der  $\text{H}_2\text{O}$ -Diffusion ist ein Gradient von Gitterfehlstellen, die so große räumliche Distanz zueinander besitzen sollen, daß sie nicht miteinander wechselwirken. Durch Ansetzen eines quasistationären Fickschen Teilchenflusses wurde zuerst eine Differentialgleichung für das Verschwinden der Bodenkörperschicht und schließlich ein mathematischer Zusammenhang zwischen der Speicherzellenhöhe und der Zeit, die für eine vollständige Rekristallisation erforderlich ist, gewonnen.

Die Bestimmung des noch unbekannten Diffusionskoeffizienten konnte zum einen unter den quasistationären Bedingungen des Modells über das Verhältnis  $y(t)/y_0$  der Hydratschichtdicken erfolgen. Als geeignetes experimentelles Verfahren dafür erwies sich eine integrative Auswertung der Schmelzpeaks in der Differentialthermoanalyse.

Um den Diffusionskoeffizienten durch eine weitere unabhängige Methode zu bestimmen, wurden dynamische Tracerexperimente durchgeführt. Zur Auswertung dieser Experimente wurde die Ficksche Diffusionsgleichung für den Fall einer zeitabhängigen Randkonzentration eines  $^3\text{H}_2\text{O}$ -Tracers an der Grenze Hydrat - Überstehende Lösung gelöst. In einer Art In-vitro-Methode konnte die Ab-

nahme der  $^3\text{H}$ -Aktivität in der Lösung über der Zeit durch flüssigszintillatorische Messungen verfolgt und damit der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Erste Messungen zeigten jedoch eine starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Querschnitt der Glaszylinder, in denen die Diffusion verfolgt wurde. Ursache dafür muß die Existenz eines kleinen, mit Lösung gefüllten Spaltes zwischen Glaswand und Hydratdiffusionszylinder sein, von dem eine zusätzliche Querdiffusion des Tracers in das Hydrat ausgeht. Unter Einführung eines Volumenkoeffizienten  $D_v$  und eines Randkoeffizienten  $D_R$  führte die mathematische Behandlung dieses Problems zu einer reziproken, linearen Beziehung zwischen der Wurzel eines nun zeitabhängigen, apparenten Diffusionskoeffizienten und dem Radius des Diffusionszylinders mit dem interessierenden Koeffizienten  $D_v$  als Ordinatenabschnitt.

$D_v$  ergab sich aus der Tracerdiffusion zu  $(4,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Ergebnis der quasistationären Bestimmung: In mehreren parallelen DTA-Experimenten konnte für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von  $(2,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  gefunden werden.

Damit liefert das Diffusionsmodell innerhalb der Meßgenauigkeit der D-Bestimmung für eine vollständige Rekristallisation, z.B. in drei Tagen, eine Speicherzellenhöhe von 0,53 bzw. 1,1 mm. Eine solche Speicherauslegung könnte natürlich nur durch eine Mikroverkapselung von Glaubersalzkristallen verwirklicht werden.

Diese zentrale Aussage konnte durch Einkapselungsexperimente in kalthärtenden Gießharzen auf Vinylesterbasis und Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurven gut bestätigt werden. Denkt man dabei an eine Lösung des "Glaubersalzproblems" für die Speicherpraxis, so muß allerdings eingeschränkt werden, daß der maximal mögliche Volumenanteil Glaubersalz, der von der Kunstharzmatrix aufgenommen werden konnte, nur 50% betrug. Auch das nicht befriedigend gelöste Problem der Keimbildung in den kleinen Speicherzellen



gibt dem Mikroverkapselungskonzept wenig Realisierungschancen. Trotz Zugabe von bis 7% Borax mußten die Gießkörper bei den Temperaturzyklen auf bis zu  $+10^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden, um in allen Speicherzellen eine Keimbildung auszulösen. Auch wenn die Kosten für das Kunstharz wirtschaftlich akzeptabel wären und die technischen Probleme, wie Serienfertigung der Gießkörper und Einbindung in ein Hybridspeichersystem, zufriedenstellend gelöst würden, könnte man sich einen solchen Speicher überhaupt nur dann als konkurrenzfähig z.B. gegenüber einem Glaubersalz/ $\text{H}_2\text{O}$ -Speicher denken, wenn es darum ginge, Wärme in einem sehr eng begrenzten Temperaturbereich zu speichern.

## 7. Anhang

### A) Physikalisch-chemische Tabellendaten des Natriumsulfat/ $\text{H}_2\text{O}$ -Systems

- a) Löslichkeit des Dekahydrats bzw. des Anhydrids und Dichte der gesättigten Lösung [12]

$T/^{\circ}\text{C}$	g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in 100g $\text{H}_2\text{O}$	$m/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0,0	5,02	0,353	1,041
5,0	-	-	1,058
10,0	9,0	0,634	1,079
11,67	10,12	0,712	-
13,3	11,74	0,827	-
15,0	13,2	0,929	1,110
18,0	16,8	1,183	-
20,0	19,4	1,366	1,151
25,0	28,0	1,971	1,208
27,65	34,05	2,397	-
28,76	37,35	2,630	-
30,0	40,0	2,816	1,286
30,75	43,05	3,031	-
31,84	47,37	3,335	-
<hr/>			
32,45	49,59	3,491	1,332
<hr/>			
33,5	49,39	3,477	
38,15	48,47	3,412	
40,15	48,78	3,434	
44,85	47,49	3,343	
45,04	47,81	3,366	
50,4	46,82	3,296	
59,79	45,42	3,198	
62,0	44,95	3,165	
70,0	43,91	3,091	
72,0	43,73	3,079	
75,05	43,59	3,069	
80,0	43,12	3,036	

b) Mittlere molale Aktivitätskoeffizienten  $f_m$  [13,14,15]

$m/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	0°C	15°C	$f_m$	25°C	35°C
0,1	0,446	0,447		0,445	0,440
0,2	0,359	0,364		0,365	0,363
0,3	0,310	0,319		0,320	0,321
0,4	-	-		0,290	-
0,5	0,250	0,263		0,267	0,270
0,6		-		0,249	-
0,7		0,230		0,234	0,238
0,8				0,222	-
0,9				0,212	-
1,0				0,202	0,208
1,3				-	0,187
1,5				0,171	
2,0				0,153	
2,5				0,143	
3,0				0,138	
3,5				0,136	
4,0				0,137	

B) Numerische Lösung der Integralgleichung (3.53)

a) Algorithmus

$$a(u) = 1 - \int_0^u \frac{1}{\sqrt{u-w}} \cdot a(w) dw \quad \text{Volterrasche Integralgleichung 2. Art}$$

Für die Bildung der Trapezsumme für die Schrittweite  $\Delta u$  kann man formulieren

$$a(n \cdot \Delta u) = 1 - \int_0^{n \cdot \Delta u} \frac{a(w)}{\sqrt{n \cdot \Delta u - w}} dw$$

Wenn man im aktuellen Intervall für  $a(w)$  jeweils konstant das arithmetische Mittel von oberer und unterer Grenze wählt, ergibt sich damit

$$\int_0^{n \cdot \Delta u} \frac{a(w)}{\sqrt{n \cdot \Delta u - w}} dw \approx \sum_{i=1}^n \frac{a(i \cdot \Delta u) + a[(i-1) \Delta u]}{2} \cdot \int_{(i-1) \Delta u}^{i \cdot \Delta u} \frac{1}{\sqrt{n \cdot \Delta u - w}} dw$$

Das Integral unter der Summe kann analytisch gelöst werden

$$\int_{(i-1) \Delta u}^{i \cdot \Delta u} \frac{1}{\sqrt{n \cdot \Delta u - w}} dw = -2\sqrt{n \cdot \Delta u - w} \Big|_{(i-1) \cdot \Delta u}^{i \cdot \Delta u} = -2\sqrt{\Delta u} \cdot [\sqrt{n-i} - \sqrt{n+1-i}]$$

Damit ergibt sich für die ersten Funktionswerte  $a(u)$ :

$$n=0: a(0 \cdot \Delta u) = a_0 = 1 \text{ (gilt definitionsgemäß)}$$

$$n=1: a(1 \cdot \Delta u) = a_1 = \frac{1 - \sqrt{\Delta u} \cdot a_0}{1 + \sqrt{\Delta u}}$$

$$n=2: a(2 \cdot \Delta u) = a_2 = \frac{1 - \sqrt{\Delta u} \cdot [(a_1 + a_0)(\sqrt{2} - \sqrt{1}) + a_1]}{1 + \sqrt{\Delta u}}$$

$$n=3: a(3 \cdot \Delta u) = a_3 = \frac{1 - \sqrt{\Delta u} \cdot [(a_1 + a_0)(\sqrt{3} - \sqrt{2}) + (a_2 + a_1)(\sqrt{2} - \sqrt{1}) + a_2]}{1 + \sqrt{\Delta u}}$$

und allgemein

$$a_n = \frac{1 - \sqrt{\Delta u} \cdot [(a_1 + a_0)(\sqrt{n} - \sqrt{n-1}) + (a_2 + a_1)(\sqrt{n-1} - \sqrt{n-2}) + \dots + (a_{n-1} + a_{n-2})(\sqrt{2} - \sqrt{1}) + a_{n-1}]}{1 + \sqrt{\Delta u}}$$

b) FORTRAN77-Quellprogramm

Das folgende Quellprogramm wurde mit dem MS-FORTRAN-Compiler, Vers. 3.31 auf einem Olivetti M24 übersetzt, gebunden und ausgeführt:

```

PROGRAM INTEQU
INTEGER*2 IDEV
INTEGER M,N,I
DOUBLE PRECISION DU,WURZ,X,S
REAL A(1000),ANAEH(1000),U(1000)
C
C-----
C 1. NUMERISCHE BERECHNUNG DER INTEGRALGLEICHUNG, NAEHERUNGSLOESUNG
C-----
C*****EINLESEN DER SCHRITTWEITE DU UND DER ZAHL DER FUNKTIONSWERTE M
C
      WRITE(*,*) 'SCHRITTWEITE DU = '
      READ(*,*) DU
      WRITE(*,*) 'ANZAHL DER FUNKTIONSWERTE M = '
      READ(*,*) M
C
C*****FUNKTIONSWERTETABELLE
C
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*(A,F8.5)) 'WERTETABELLE FUER DIE SCHRITTWEITE DU= ',DU
      WRITE(*,60)
      FORMAT(/,'      U',8X,'A(U)',8X,'ANAEH(U)')
60
C
C*****VORBELEGUNG MIT A(1)=1 FUER U=0 UND A(2) FUER U=1*DU
C
      WURZ=DSQRT(DU)
      U(1)=0.
      U(2)=DU
      A(1)=1.
      ANAEH(1)=1.
      A(2)=(1.-WURZ)/(1.+WURZ)
      ANAEH(2)=1./((1.+2.*SQRT(DU)))
      WRITE(*,70) U(1),A(1),ANAEH(1),U(2),A(2),ANAEH(2)
70
      FORMAT(F8.5,5X,F10.6,5X,F10.6)
C
C*****BERECHNUNG VON A(U) UND ANAEH(U), TABELLARISCHE AUSGABE
C
      DO 1 N=2,M-1
        X=FLOAT(N)
        S=A(N)
        DO 2 I=1,N-1
          S=(DSQRT(X-FLOAT(I))-DSQRT(X-FLOAT(I)))*(A(I)+A(I+1))+S
1
          U(N+1)=N*DU
          A(N+1)=(1.-WURZ*S)/(1.+WURZ)
          ANAEH(N+1)=1./((1.+2.*SQRT(U(N+1))))
          WRITE(*,80) U(N+1),A(N+1),ANAEH(N+1)
80
          FORMAT(F8.5,5X,F10.6,5X,F10.6)
1
          CONTINUE
C

```

```
C-----
C 2. ZEICHNUNG BEGINNEN
C-----
C
C      CALL STRTUP (IDEV)
C
C-----
C 3. ZEICHNEN
C-----
C
C      CALL XAXIS (7.5,'+Normierte Zeit u = k·t+',0..5..1)
C      CALL YAXIS (10.,'+Normierte Tracerkonzentration a(u)'+',0.,1..05)
C      CALL GRID (3,3)
C      CALL POLY (U,A,N,0,0)
C      CALL LDASH (U,ANAEH,N,0)
C      CALL NEWPEN (0)
C
C-----
C 4. ZEICHNUNG BEENDEN
C-----
C
C      CALL STOPIT (IDEV)
C
C      END

SUBROUTINE STRTUP (IDEV)
C  ZEICHNUNG INITIALISIEREN
C  INTEGER*2 IDEV
C  LOGISCHE ZEICHENFLAECHE: DIN A4 HOCHFORMAT
C  CALL NFRAME (4)
C  PHYSIKALISCHE ZEICHENFLAECHE: DIN A4 HOCHFORMAT, NICHT EINPASSEN
C  CALL SVIEW (4,0)
C  PAPIERFORMAT FUER METAFIL: DIN A4 HOCHFORMAT
C  CALL SMETAF (4)
C  NAMEN FUER METAFIL FESTLEGEN
C  CALL GEMFIL ('INTEQU.GEM',8)
C  AUSGABEGERAETE FESTLEGEN
C  WRITE(*,*)'Gib Ausgabegeraete: 1--> Bildschirm'
C  WRITE(*,*)'                        2--> Plotter      '
C  WRITE(*,*)'                        4--> Drucker      '
C  WRITE(*,*)'                        8--> Metafile (Std:METAFIL.GEM)'
C  WRITE(*,*)'                        und Kombinationen daraus: 3,5,...'
C  READ (*,*) IDEV
C  CALL PLOUT (IDEV)
C  END

SUBROUTINE STOPIT (IDEV)
C  BEI BILDSCHIRMAUSGABE ANHALTEN UND ZEICHNUNG BETRACHTEN
C  INTEGER Z
C  WRITE (*,*) 'WEITER NACH EINGABE EINER ZAHL'
C  READ (*,*) Z
C  GERAETE ABMELDEN
C  CALL PLOUT (0)
C  END
```

## 8. Verwendete Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen:

A	Anhydrid (wasserfreies $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )
dpm	Zerfälle pro Minute
H	Hydrat (Glaubersalz)
L	Lösung
M	mol/kg
N	$\text{Na}^+$
RT	Raumtemperatur
S	$\text{SO}_4^{2-}$
W	Wasser

### Symbole:

a	1. Aktivität
	2. Normierte Tracerkonzentration
$a_w''$	$\text{H}_2\text{O}$ -Aktivität an der Grenze Hydrat - Gesättigte Lösung
$a_w'$	" an der Grenze Bodenkörper - Hydrat
c	Molare Konzentration
D	Diffusionskoeffizient
$D_{qs}$	Diffusionskoeffizient aus der quasistationären Bestimmung
$D_V$	Koeffizient der Volumendiffusion bei der dynamischen Tracerdiffusion
$D_R$	Koeffizient der Randspaltdiffusion bei der dynamischen Tracerdiffusion
$D_{app}$	Zeitabhängiger, apparenter Diffusionskoeffizient bei der dynamischen Tracerdiffusion
$f_m$	Mittlerer molaler Salzaktivitätskoeffizient

$f_{c,w}$	Molarer Wasseraktivitätskoeffizient
G	Freie Enthalpie
$\Delta H_m$	Spezifische Schmelzenthalpie
$\Delta h_m$	Molare Schmelzenthalpie
$\Delta h_L$	Molare Lösungsenthalpie
h	Speicherzellenhöhe
j	Teilchenflußdichte
J	Teilchenstrom
m	Molalität
$m_H$	Molare Löslichkeit des Hydrats
$m_A$	" " des Anhydrids
M	Molmasse
$\mu$	Chemisches Potential
n	Stoffmenge
N	Radioaktive Zerfallsaktivität
$\pi$	Kreiszahl
q	Querschnittsfläche
R	Allgemeine Gaskonstante
Q	Dichte
r	Radius
$\Delta r$	Dicke des Randspaltes bei der dynamischen Tracerdiffusion
s	Molare Entropie
T	Temperatur
$T_u$	Phasenumwandlungstemperatur
$T_K$	Temperatur bei der aus unterkühlter Lösung einsetzenden Kristallisation
$T_a$	Umgebungstemperatur
$T_i$	Systemtemperatur
t, $\tau$	Zeit
$t_e$	Zeitdauer bis zu vollständiger Rekristallisation
u, w	Normierte Zeit
V	Volumen
v	Molvolumen



x	1. Schichtdicke des Bodenkörpers 2. Ortskoordinate bei der dynamischen Diffusion
$\xi_0$	Anfangsschichtdicke des Bodenkörpers in Abhängigkeit von h
$\Delta x$	Höhe der Lösungssäule im geschichteten $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -System
y	Schichtdicke des Hydrats
$\eta_0$	Anfangsschichtdicke des Hydrats in Abhängigkeit von h

## 9. Literaturverzeichnis

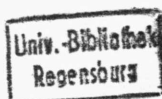
- [1] Fochler-Hauke, G.: Der Fischer-Weltalmanach 1987. Frankfurt a. M. (1986)
- [2] Lane, George A.: Solar Heat Storage, Latent Heat Material, Vol. I. Boca Raton (1983)
- [3] Sizmann, R.: Thermochemische Energiespeicherung für Nieder-temperatur-Wärmeversorgung. In: Haus der Technik - Vortrags-veröffentlichungen 451 (Energiespeicher), S. 45ff
- [4] Gawron, K.; Schröder, J.: Properties of some salt hydrates for latent heat storage. Energy Res., 1 (1977), 351-363
- [5] Belton, G.; Ajami, F.: Thermochemistry of salt hydrates. Report NSF/RANN/SE/GI27976/TR/73/4, University of Pennsylvania (1973)
- [6] Ginzburg, D.M.; Kochkalda, V.E.: Enthalpies and heat capacities in the barium-hydroxide-water system. Zh. Fiz. Khim., 50(2) (1976), 558
- [7] Furbo, S.; Svendsen, S.: Heat storage in a solar heating system using salt hydrates. Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR 1980, EUR 6646, Pt. 1
- [8] Counioux, Jean J.; Cohen-Adad, R.: Determination of the enthalpies of fusion of congruent fused hydrates in the potassium hydroxide-potassium fluoride-water ternary system by drop calorimetry. Bull. Soc. Chim. Fr., 3-4 (1976), 373-6
- [9] Furbo, S.: Heat storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle. Thermal storage of solar energy, Proc. Int. TNO-Symp. (1980), S. 135-145
- [10] Telkes, M.: Solar Energy Materials. Critical materials problems in energy production, S. 440-460. New York (1976)
- [11] Cantor, S.: DSC study of melting and solidification of salt hydrates. Thermochim. Acta, 33 (1979), 69-86
- [12] Gmelin, Hb: Na, S. 552 ff.

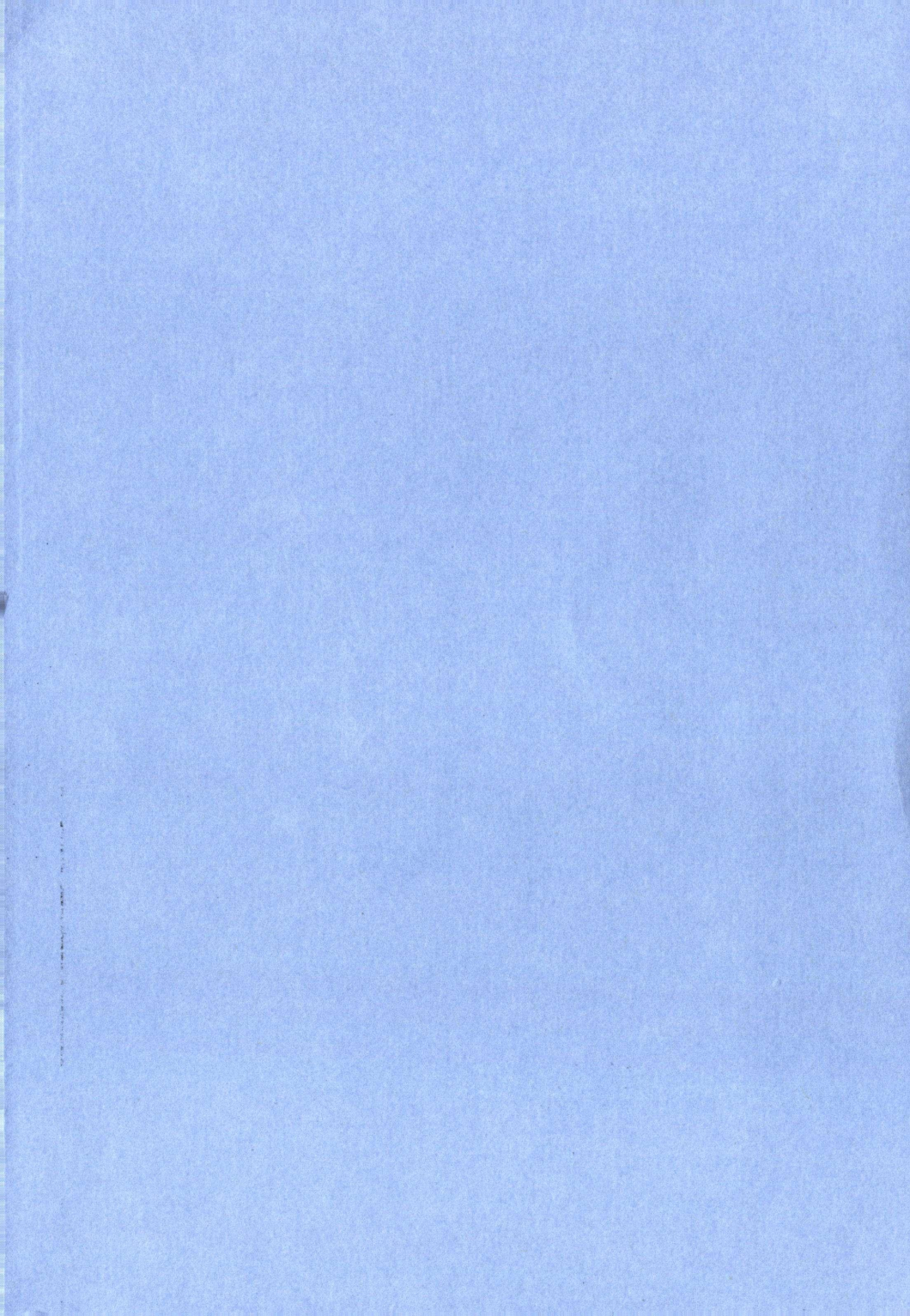
- [13] Harned, H.S.; Owen, B.B.: The physical chemistry of electrolytic solutions. New York (1958), S. 548 ff.
- [14] Harned, H.S.; Hecker, J.C.: The thermodynamics of aqueous sodium sulfate solutions from electromotive force measurements. J. Am. Chem. Soc., 56 (1934), 650-653
- [15] Robinson, R.A. et al.: The activity coefficients of Li-, Na- and K-Sulfate and Na-Thiosulfate at 25° from isopiestic vapor pressure measurements. J. Am. Chem. Soc., 63 (1941), 1011-1013
- [16] Kortüm, G.; Lachmann, H.: Einführung in die chemische Thermodynamik. Weinheim (1981), S. 465f.
- [17] Telkes, M.: Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions. Ind. Eng. Chem., 44 (1952), 1308
- [18] Telkes, M.: U.S. Patent 2.667.664 (1954)
- [19] Marks, Stephen B.: An investigation of the thermal energy storage capacity of Glauber's salt with respect to thermal cycling. Solar energy, 25(3) (1980), 255-258
- [20] Herrick, C.S.: A rolling cylinder latent heat storage device for solar heating/cooling. ASHRAE Trans. 85 (1979), 512
- [21] Herrick, C.S.: Melt-freeze-cycle life-testing of Glauber's salt in a rolling cylinder heat store. Solar energy, 28(2) (1982), 99-104
- [22] Herrick, C.S.; Zarnoch, K.P.: Heat storage capability of a rolling cylinder using Glauber's salt. Int. J. Ambient Energy, 1 (1980), 47
- [23] Emons, H.-H. et al.: The application of Glauber salt in a new type of a latent heat storage unit. Energy Research, 10 (1986), 69-74
- [24] Ahrens, W. et al.: Thermischer Speicher hoher Leistungsfähigkeit. GER. OFFEN. DE 3324943 A1 (1984)
- [25] Produktinformation der Fa. Reinhard Solartechnik GmbH, An der Riede 7, 2803 Weyhe

- [26] Biswas, D.R.: Thermal energy storage using sodium sulfate decahydrate and water. Solar energy, 19 (1977), 99-100
- [27] Furbo, S.: Investigation of heat storages with salt hydrate as storage medium based on the extra water principle. Comm. Eur. Communities, [Rep.] EUR 1980, EUR 6646, Pt. 2
- [28] Christensen, L. et al.: Studies of a salt hydrate heat storage system. Report NSF/RA 780378, Order No. PB-291586, University of Nevada, Reno (1978)
- [29] Fouda, A.E. et al.: Solar storage systems using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange - I. Solar energy, 25 (1980), 437-444
- [30] Fouda, A.E. et al.: Solar storage systems using salt hydrate latent heat and direct contact heat exchange - II. Solar energy, 32(1) (1984), 57-65
- [31] Lindner, F.; Scheunemann, K.: The development up to the production stage of dynamic latent heat storage using Glauber's salt. Report 1981, DFVLR-FB-81-32, Order No. N82-22787
- [32] Lindner, F.; Scheunemann, K.: Die Entwicklung eines dynamischen Glaubersalz - Latentwärmespeichers bis zur Serienreife. Köln (1981)
- [33] Wolff, D.: Zur Auslegung eines Latentwärmespeichers mit Rippenrohren. Dissertation, Dortmund (1980)
- [34] Schwind, H.; Wolff, D.: Zur Auslegung von Latentwärmespeichern mit Rippenrohren. Ki Klima - Kälte - Heizung, 9(4) (1981)
- [35] Herrmann, R.: Untersuchungen zur Entwicklung eines Latentwärmespeichermittels auf der Basis von Glaubersalz. Diplomarbeit, Regensburg (1985)
- [36] Telkes, M.: Thixotropic mixture and method of making same. U.S. Patent 3.986.969 (1976)
- [37] Marks, S.B.: The effect of crystal size on the thermal energy storage capacity of thickened Glauber's salt. Solar energy, 30(1) (1983), 45-49

- [38] Marks, S.B.: Storing sunshine in salamis. ChemTech, 12(3) (1982), 182-186
- [39] Chen, J. et al.: Pelletization and roll encapsulation of thermal-energy-storage materials. Final Report, Engineering Technology Division, US Department of Energy (1981)
- [40] Chen, J.: Pelletization and roll encapsulation of thermal energy storage materials. Proc.Intersoc.Energy Conversion Engin. Conference 16th, Vol. 1 (1981), 931-934
- [41] Chen, J.; Nelson, R.: Encapsulating phase change materials - concept and application. Proc. 10th Energy Technology Conference, Washington (1983), 703-711
- [42] Pentel Co., Ltd.: Encapsulating of latent heat-storage material. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60 67,582 [85 67,582] (1985)
- [43] Sözen, Z.Z. et al.: Thermal energy storage by encapsulated Glauber's salt in a liquid fluidized bed. In: Alternative Energy Sources VI, Vol. 1: Solar energy and applications (1985), 231-242
- [44] Wang, J.H. et al.: Measurement of the self-diffusion of liquid water with  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  as tracers. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953), 466
- [45] Kuhn, W.; Thürkauf, M.: Isotopentrennung beim Gefrieren von Wasser und Diffusionskonstanten von D und  $^{18}\text{O}$  im Eis. Helv. Chim. Acta, 41(4) (1958), 938ff.
- [46] Hirth, U.-A.; Lawaczek, R.: On the direct observation of water fluxes in tissues and leaves. Z. Naturforsch., 41c (1986), 923-927
- [47] Kohler, H.H.: Persönliche Mitteilung
- [48] Jost, W.; Hauffe, K.: Diffusion. Darmstadt (1972), 31f.
- [49] Fa. Netzsch Gerätebau GmbH, Selb: Betriebsanleitung für Tieftemperatur-DTA-Apparatur 404T
- [50] Cantor, S.: Applications of DSC to the study of thermal energy storage. Thermochim. Acta, 26 (1978), 39-47

- [51] Lane, G.A.; Rossow, H.E.: Encapsulation of heat-of-fusion storage materials. Proc. 2nd Southeastern Conference on application of solar energy (1976), 442-450
- [52] Best, J.S.; McMillan, W.J.: Heat or thermal energy storage structure. U.S. Patent 4.003.426 (1977)
- [53] Fa. Dow Chemical, Stuttgart: Derakane, Vinylesterharze (Produktinformation)







**D. GRÄBNER**

Dissertations- u. Offsetdruckerei

Gotenstraße 3

8602 Altendorf bei Bamberg

Telefon 09545 / 8791

